Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Hans Augustin

aus Dresden

Hamburg 1962

Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

vorgelegt von

Hans Augustin

aus Dresden

Hamburg 1962

Genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

auf Antrag von Professor Dr. Sandermann

Hamburg, den 4.7.1962 Professor Dr. Kosswig

Dekan

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. Stand der Forschung	3
I. Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Verlauf der thermischen Zersetzung	3
1. Einfluß der Temperatur	3
2. Einfluß der Erhitzungsdauer	6
3. Einfluß des umgebenden Mediums	7
II. Thermische Abbauprodukte	10
1. Abbauprodukte der Hemicellulosen	11
2. Abbauprodukte der Cellulose	14
3. Abbauprodukte des Lignins	20
III. Einfluß von Chemikalienzusätzen auf den Zersetzungsverlauf	22
C. Eigene Versuche	30
I. Allgemeines	30
II. Untersuchungen mittels Differential-Thermoanalyse	31
1. Allgemeines	31
2. DTA-Untersuchungen bei "beschränkter" Luftzufuhr	37
a) DTA-Kurven von Holz und einzelnen Holzkomponenten	37
b) DTA-Kurven von Cellulose und verschiedener Polysaccharide	43
3. DTA-Untersuchungen in strömendem Stickstoff	54
4. DTA-Untersuchungen in strömender Luft	54
III. Chemische Untersuchungen	63
1. Thermische Zersetzung von Buchenholz	63
2. Thermische Zersetzung von Cellulose unter Atmosphärendruck	68
a) Allgemeines	68

Seite

b) Versuchsergebnisse 71

Erhitzung bei "beschränkter Luftzufuhr" 71

Erhitzung in Stickstoff und in Luft 79

3. Thermische Zersetzung von Cellulose im Vakuum 85

4. Thermische Zersetzung von Lävoglucosan 89

5. Thermische Zersetzung von Glucose 91

IV. Einfluß anorganischer Substanzen auf den thermischen Zersetzungsverlauf von Cellulose 93

1. Allgemeines 93

2. DTA-Untersuchungen 94

a) Erhitzung bei "beschränkter Luftzufuhr" und in Stickstoff 94

b) Erhitzung in strömender Luft 97

3. Bildung von Phosphorsäure-Estern bei der thermischen Zersetzung von Cellulose-Ammoniumphosphat-Gemischen 99

4. Bildung von Lävoglucosan bei der Vakuumdestillation verschiedener Cellulose-Salz-Gemische 101

D. Schlußfolgerungen 103

E. Präparative und analytische Methoden 110

I. Herstellung der Präparate 110

II. Analysenmethoden 114

Schrifttum 119

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1959 bis Oktober 1961 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Sandermann an dem zur Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft gehörenden Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes. Herrn Prof. Dr. W. Sandermann möchte ich für die Unterstützung, die er mir gewährte, und für zahlreiche wertvolle Ratschläge und Anregungen vielmals danken.

A. Einleitung

Die Technik der pyrolytischen Holzzersetzung war bereits in vorgeschichtlicher Zeit bekannt; spätestens seit Beginn der Eisenzeit wurde in größerem Umfang die Herstellung von Holzkohle betrieben; im Altertum verwandte man den bei der trockenen Destillation anfallenden Holzteer, um Schiffe zu kalfatern. Als es dann im vorigen Jahrhundert gelang, aus dem Holzdestillat wichtige chemische Substanzen, wie Essigsäure, Methanol und Aceton zu isolieren und wirtschaftliche Verfahren zu ihrer Gewinnung zu entwickeln, fand dieses Gebiet der Holzchemie allgemeine Beachtung. Es wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, teils mit dem praktischen Ziel, durch Verbesserung der Verfahrenstechnik die Ausbeute an handelsfähigen Produkten zu erhöhen, teils in dem Streben, den Ablauf der thermischen Zersetzung grundlegend zu klären. Obwohl mit der Entwicklung billigerer synthetischer Verfahren die Holzdestillation an Bedeutung verlor, sind Untersuchungen über die thermische Holzzersetzung auch heute noch von großem praktischen Interesse, vor allem im Zusammenhang mit dem Schutz von Holz und Textilien gegen Feuer.

Nach der heute allgemein vertretenen Ansicht ist die Wirkung der Feuerschutzmittel überwiegend darauf zurückzuführen, daß sich der Zersetzungschemismus in Gegenwart dieser Substanzen grundlegend ändert. Physikalische Vorgänge können die Wirkung verstärken, spielen aber, von Ausnahmen abgesehen, nur eine untergeordnete Rolle. Welche chemischen Reaktionen im einzelnen bei der thermischen Zersetzung von feuergeschütztem Holz stattfinden, ist noch weitgehend ungeklärt. Es wurden zwar die verschiedensten Theorien entwickelt, ein eindeutiger Beweis für ihre Richtigkeit konnte jedoch bisher in keinem Fall erbracht werden. Die wenigen Versuchsergebnisse, die bisher vorliegen, sind widerspruchsvoll und lassen sich mit den bestehenden Theorien nicht immer in Einklang bringen. Eine Klärung dieser Fragen ist mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden, zumal auch über den Reaktionsablauf bei der thermischen Zersetzung von ungeschütztem Holz noch relativ wenig bekannt

ist.

Eine Untersuchung der chemischen Vorgänge, die bei der thermischen Zersetzung von Holz stattfinden, wird durch folgende Umstände erschwert:

1. Holz stellt keine einheitliche Substanz dar, sondern besteht aus mehreren Komponenten, die sich bei der thermischen Zersetzung unterschiedlich verhalten.
2. Bei der thermischen Zersetzung der Einzelkomponenten spielen sich mehrere Abbauvorgänge gleichzeitig oder nacheinander ab.
3. Die primären Abbauprodukte sind meist thermisch instabil und werden schnell abgebaut.
4. Der Reaktionsverlauf ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig, außer Temperaturhöhe, Erhitzungsdauer und umgebendem Medium übt auch die spezielle Versuchsanordnung einen Einfluß aus.
5. Der feste Rückstand ist infolge seines hochpolymeren oder - im späteren Stadium der Zersetzung - kohleartigen Charakters einer chemischen Analyse nur schwer zugänglich.

Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß die von verschiedenen Stellen erhaltenen Versuchsergebnisse nicht immer übereinstimmen. Vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, die Kenntnisse über die chemischen Vorgänge bei der thermischen Zersetzung von Holz zu erweitern. Die Untersuchungen erstrecken sich vor allem auf Cellulose, der als Hauptbestandteil des Holzes und als Textilrohstoff besondere Bedeutung zukommt.

B. Stand der Forschung

I. Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Verlauf der thermischen Zersetzung

Der Verlauf der thermischen Zersetzung von Holz bzw. der einzelnen Holzkomponenten hängt von einer Reihe von Faktoren ab; die entscheidensten sind Temperatur, Erhitzungsdauer sowie Art des umgebenden Mediums. Über den Einfluß dieser drei Faktoren liegt ein umfangreiches Versuchsmaterial vor, das bei allen Unterschieden in Einzelheiten grundlegende Gesetzmäßigkeiten erkennen läßt.

1. Einfluß der Temperatur

Die Abbaugeschwindigkeit von Holz nimmt mit steigender Temperatur schnell zu (1,2). STAMM (3) wertete die bisher vorliegenden Versuchsergebnisse aus und fand, daß sich die Abbaugeschwindigkeit etwa alle 10-14°C verdoppelt; außerdem zeigte sich, daß der Abbauvorgang in seinem Verlauf weitgehend einer Reaktion 1. Ordnung entspricht. Als Maß für den Zersetzungsgrad diente dabei der Gewichtsverlust, der bei der Erhitzung von Sägespanen und kleinen Holzstücken im Ofen eintrat.

Ausgehend von der Gewichtsverlust/Zeit-Funktion bzw. der Festigkeitsverlust/Zeit-Funktion wurde verschiedentlich die Aktivierungsenergie des Abbauvorganges berechnet. Nach STAMM (3) beträgt sie bei Koniferenholz, α-Cellulose und Hemicellulose 25-29,5 kcal/Mol, bei Baumwolle 30,5 kcal/Mol, bei Lignin 23,4 kcal/Mol, bei Papier 19-20 kcal/Mol. Auf Grund von Abbauversuchen im Vakuum fanden MADORSKY, HART und STRAUS (4) für Baumwolle eine Aktivierungsenergie von 50 kcal/Mol; dieser Wert gilt allerdings nur in einem späteren Stadium der Zersetzung, dagegen nicht für die ersten 20-30 % Gewichtsverlust. Anfänglich steigt die Abbaugeschwindigkeit noch ständig an, um erst nach Überschreiten eines Maximums den erwarteten degressiven Verlauf zu nehmen. Dies kann als ein indirekter Beweis dafür gelten, daß sich auch bei der thermischen Zersetzung eines chemisch einheitlichen Stoffes wie Cellulose mehrere Reaktionen nach oder auch nebeneinander abspielen. Die vorstehend angeführten Aktivierungsenergien stellen somit nur summarische Werte dar und sagen nichts über die Aktivierungsener-

gie der einzelnen Reaktionen aus.

Auf die Frage, bei welcher Temperatur die thermische Zersetzung des Holzes beginnt, läßt sich eine allgemein gültige Antwort nicht geben. Vorausgesetzt, daß die Versuche sich über einen genügend langen Zeitraum erstrecken, können Abbauerscheinungen bereits bei Temperaturen unter 100°C beobachtet werden. So stellte McLEAN (2) nach mehrwöchiger Erhitzung von Holz auf 94°C einen merklichen Gewichtsverlust fest; nach Untersuchungen von RICHTER (5) nimmt die Falzfestigkeit von Lumpenpapier bei 38°C und einer Erhitzungsdauer von etwa 1/2 Jahr um 19 % ab. Baumwolle, die mehrere Stunden in Luft auf 75°C erhitzt wurde, wies eine höhere Zahl an Carbonylgruppen und einen niedrigeren Polymerisationsgrad auf als im Ausgangszustand (6); bei Erhitzung auf 80°C nahm der α-Cellulosegehalt ab, die Kupfer- und Jodzahl zu (7,8).

Da selbst bei der niedrigsten bisher untersuchten Temperatur Holz bzw. Cellulose sich als nicht absolut beständig erwiesen haben, ist es auch nicht möglich, eine untere Temperaturgrenze für den Beginn der thermischen Zersetzung anzugeben. Allerdings ist bei Temperaturen unterhalb 100°C die Abbaugeschwindigkeit so gering, daß sie praktisch vernachlässigt werden kann. Die meisten Untersuchungen wurden deshalb bei höheren Temperaturen durchgeführt.

Nach KLASON und Mitarbeitern (9, 10) setzt die Entwicklung größerer Mengen flüchtiger Abbauprodukte bei etwa 200°C ein. Außer nicht kondensierbaren Gasen, wie CO_2 und CO, werden vor allem Wasser, Essigsäure, Methanol sowie Teerprodukte abgespalten. Von etwa 270°C ab verläuft die Reaktion exotherm, gleichzeitig erreicht die Zersetzungsgeschwindigkeit ein Maximum. Als Folge der exothermen Reaktion kann die Temperatur in dem Probematerial bis zu 80°C ansteigen. Erfolgt die Erhitzung unter Luftabschluß, so hört die Wärmeentwicklung nach einiger Zeit auf und es verbleibt ein kohleartiger Rückstand, aus dem nur noch geringe Mengen flüchtiger Abbauprodukte abgespalten werden. Schließlich kommt die Zersetzung völlig zum Stillstand.

Die von KLASON gefundenen Ergebnisse konnten später im wesentlichen bestätigt werden. Unstimmigkeiten bestehen dagegen hinsichtlich der Temperatur, bei der die thermische Zersetzung von Holz exotherm zu werden beginnt. Auf Grund thermoanalytischer Messungen kommt WINTER (11) zu dem Schluß, daß bereits zwischen 180 und 190°C ein exothermer Abbau stattfindet; weitere exotherme Vorgänge treten zwischen 270 und 300°C und zwischen 420 und 510°C auf. Nach VAN KLEECK (12) beginnt die exotherme Zersetzung zwischen 235 und 240°C, nach Untersuchungen des British Fire Research Board (13) bereits bei 150°C. KOLLMANN (14) nimmt an, daß der von ihm bei 150-160°C beobachtete exotherme Vorgang auf einer physikalisch-chemischen Umwandlung der Mikrostruktur des Holzes beruht ("Mikroexotherme"). Der als "makroexothermer" Punkt bezeichnete Beginn einer deutlichen Wärmeentwicklung hängt sowohl von der umgebenden Atmosphäre als auch z.T. von der Erhitzungsdauer ab; in Sauerstoff und bei langsamer Erhitzung liegt er mit 216°C am niedrigsten; unter anderen Bedingungen kann er erst bei 280°C auftreten.

Um den Verlauf der thermischen Zersetzung von Holz zu untersuchen, erscheint die Methode der Differentialthermoanalyse (DTA) in besonderem Maße geeignet; trotzdem ist sie für diesen Zweck bisher verhältnismäßig selten herangezogen worden. Die Ergebnisse einiger älterer Arbeiten sind wenig überzeugend (11, 15). Aufschlußreicher sind die von SERGEJEWA und WAIWAD (16) aufgenommenen DTA-Kurven, obwohl auch sie nicht restlos befriedigen. Bei Birkenholz werden drei exotherme Reaktionen aufgezeichnet, von denen die erste bei etwa 259°C beginnt und ein Maximum bei 411°C erreicht. Die Maxima der beiden anderen Reaktionen liegen bei 532 und 639°C. SERGEJEWA und WAIWAD vermuteten, daß jeder der drei "peaks" einer bestimmten Holzkomponente zuzuordnen sei. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, dehnten sie die Untersuchungen auch auf Holocellulose, Cellulose, Xylan und Lignin aus. Die erhaltenen Thermogramme scheinen ihre Ansicht zu bestätigen; allerdings sind die Kurven im allgemeinen wenig differenziert und ihre Auswertung bereitet einige Schwierigkeiten.

In den von ISCHAKOW (17) aufgenommenen Thermogrammen verschiedener Hölzer sind die einzelnen "peaks" deutlicher ausgeprägt; die Reaktionsmaxima treten aber, verglichen mit den von SERGEJEWA und WAIWAD gefundenen Werten, bei etwas niedrigeren Temperaturen auf.

Daß sich bei der thermischen Zersetzung von Holz drei getrennte exotherme Reaktionen abspielen, geht auch aus Untersuchungen von KEYLWERTH und CHRISTOPH (18) hervor. Die DTA-Kurven aller Holzarten, die geprüft wurden, besitzen einen ähnlichen Verlauf; Unterschiede bestehen nur in der Lage und Intensität der Reaktionsmaxima. Als mittlere Temperatur der drei Scheitelwerte werden 330°C, 440°C und 560°C angegeben.

BREGER (19) und BREGER und WHITEHEAD (20) führten DTA-Untersuchungen an Cellulose und verschiedenen Ligninpräparaten durch. Bei Cellulose wurde ein stark endothermer "peak" bei 400°C beobachtet, bei den Ligninpräparaten ein exothermes Reaktionsmaximum bei 425°C.

Auch chemische Untersuchungen lassen die unterschiedliche thermische Stabilität der drei Holzkomponenten erkennen. Danach werden zunächst die Hemicellulosen, vor allem die Pentosane (zwischen 200 und 260°C), dann Cellulose (zwischen 240 und 350°C) und zuletzt Lignin (zwischen 280 und 500°C) abgebaut (1, 21-25). So stellten z.B. MERRITT und WHITE (23) fest, daß sich bei der Erhitzung von Holz auf 210°C der Pentosangehalt wesentlich schneller verringert als der Cellulosegehalt. Auf Grund von DTA-Untersuchungen ist aber damit zu rechnen, daß bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen auch eine exotherm verlaufende Umwandlung des Lignins stattfindet.

2. Einfluß der Erhitzungsdauer

Wird die Temperatur während der Abbauversuche konstant gehalten, so zeigt sich, daß sich die Abbaugeschwindigkeit mit der Dauer der Erhitzung ändert; sie steigt anfangs sehr schnell bis zu einem Maximum an, um dann wieder bis zum Ein-

tritt vollständiger Verkohlung nach einer logarithmischen Funktion abzufallen. (1,2,4) Gleichzeitig ändert sich auch die Zusammensetzung der flüchtigen Abbauprodukte (9,10);z.B. ist bei der Vakuumdestillation von Cellulose der Anteil an Wasser zu Beginn größer als gegen Ende der Erhitzung. Das gleiche trifft auch für das abgespaltene CO_2 zu, nicht aber für die übergehenden Teerprodukte, deren Anteil mit der Zeit ansteigt (4).

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß nach Untersuchungen von KARGIN und Mitarbeitern (26) sowie GOLOWA (27) der Polymerisationsgrad der Cellulose bei Erhitzung auf 300°C innerhalb 8 - 10 min auf 200 absinkt, dann aber längere Zeit konstant bleibt, obwohl die Cellulosemenge ständig weiter abnimmt. Die gleiche Beobachtung machte MAJOR (28), der Cellulose auf 170°C erhitzte und den Gehalt an Carbonyl- und Carboxylgruppen sowie den Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer bestimmte. Auch in diesem Fall sank der DP-Wert der Cellulose längere Zeit nicht unter 200, während die Oxydationsreaktionen mit gleichbleibender Geschwindigkeit weiterliefen.

3. Einfluß des umgebenden Mediums

Der Verlauf der thermischen Zersetzung wird weitgehend von der Art des umgebenden Mediums bestimmt. Im wesentlichen lassen sich vier Möglichkeiten unterscheiden. Die Erhitzung kann erfolgen

1. in Wasser oder Wasserdampf,
2. in Gegenwart von Sauerstoff,
3. in einem inerten Medium,
4. in Vakuum.

Auf den ersten Fall, der Erhitzung in Wasser oder Wasserdampf, soll hier nicht näher eingegangen werden, obwohl auch bei einer "trocknen" Erhitzung Hydrolysevorgänge nicht völlig ausgeschlossen werden können, da laufend beträchtliche Mengen Wasser und Säuren abgespalten werden. Es ist umso eher damit zu rechnen, je langsamer die hydrolytisch wirkenden Abbau-

produkte aus dem Reaktionsraum abgeleitet werden. Tatsächlich wurde eine wesentlich höhere Abbaugeschwindigkeit festgestellt, wenn die Versuche in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt wurden (1).

In Gegenwart von Sauerstoff finden außer rein thermisch bedingten Abbauvorgängen auch Oxydationsreaktionen statt; so steigt der Carboxyl- und Carbonylgehalt von Cellulose bei längerem Erhitzen in Luft stark an, während er in Stickstoff konstant bleibt oder nur wenig zunimmt (6, 28, 29). Außerdem werden in Luft größere Mengen CO_2 und CO entwickelt, in Stickstoff dagegen nur sehr wenig CO und fast kein CO_2. Der gleiche Unterschied besteht auch in der Geschwindigkeit, mit der Konstitutionswasser abgespalten wird (28).

Über die Frage, inwieweit der Luftsauerstoff die Depolymerisation der Cellulose beschleunigt, sind die Meinungen geteilt. DEMUS (30) stellte bei der Erhitzung von Viscoserayon auf 150°C fest, daß die Viscositätsabnahme in Luft kaum merklich größer ist als in Stickstoff. Im Gegensatz dazu beobachteten STAUDINGER und JURISCH (31), daß der Polymerisationsgrad beim Erhitzen in Luft (85 - 150°C) wesentlich schneller absinkt, als wenn die Erhitzung im Vakuum erfolgt. Zu dem gleichen Ergebnis kommt MAJOR (28).

Die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs auf Cellulose äußert sich auch in einer erhöhten Gewichtsabnahme (6, 28, 29). WALLER, BASS und ROSEVEARE (29) nehmen an, daß infolge der Bildung neuer Carboxyl- und Carbonylgruppen zusätzlich Angriffspunkte entstehen und die thermische Stabilität dadurch herabgesetzt wird.

Entsprechende Untersuchungen an Holz haben MITCHELL, SEBORG und MILLETT (1) durchgeführt. Sie bestimmten die Menge an flüchtigen Abbauprodukten, die einerseits bei Erhitzung in Luft, andererseits bei Erhitzung in Stickstoff entstehen; die Versuchstemperatur betrug 300°C. In N_2-Atmosphäre setzt der thermische Abbau später ein als in Luft, verläuft aber dann mit etwas größerer Geschwindigkeit; die Abbaukurven sind nahezu identisch, nur zeitlich etwas verschoben. Nach etwa

2 1/2 bis 3 Stunden verlangsamt sich die Abbaugeschwindigkeit sehr stark; gleichzeitig verringert sich der Abstand zwischen beiden Kurven so weit, daß kaum noch ein Unterschied im Zersetzungsgrad festzustellen ist. Erst wenn die Erhitzung weiter fortgeführt wird, macht sich wieder ein starker Einfluß des Luftsauerstoffs bemerkbar.

Die Anwendung von Vakuum bietet zweierlei Vorteile: Erstens ist eine Oxydation durch Luftsauerstoff ausgeschlossen, zweitens werden die Abbauprodukte schneller aus der heißen Reaktionszone entfernt und dadurch die Möglichkeit einer sekundären Zersetzung weitgehend ausgeschaltet. Es ist deshalb zu erwarten, daß in dem Vakuumdestillat größere Mengen primärer Abbauprodukte enthalten sind.

Über die thermische Zersetzung von Holz im Vakuum liegen verschiedene Untersuchungen vor; im Vergleich zu entsprechenden Versuchen in Luft steigt die Ausbeute an teerartigen Produkten auf etwa das Doppelte an, während sich der Kohlerückstand etwa um die Hälfte verringert (32 - 34). Bei der Vakuumdestillation von Lignin werden dagegen etwa die gleichen Mengen an Kohle bzw. Destillat gebildet wie unter normalem Druck; dabei ist die Kohleausbeute mit 48 - 66 % um ein Mehrfaches größer als bei Cellulose, die Menge des teerartigen Destillats (13 - 23 %) aber wesentlich geringer (33, 35-38); z.T. mag dies darauf zurückzuführen sein, daß bei den Versuchen meist Säurelignine verwandt wurden, von denen man annimmt, daß sie höher kondensiert sind als natives Lignin (39).

Nach Untersuchungen von BAILEY (40) beginnen bei der thermischen Zersetzung von Lignin im Hochvakuum (etwa 10^{-5} Torr) bereits unterhalb 220°C Abbauprodukte überzudestillieren; da sich die Temperaturmeßstelle bei der benutzten Versuchsapparatur jedoch in beträchtlichem Abstand von dem Probematerial befand, ist es sehr fraglich, ob der angegebene Wert der tatsächlichen Probetemperatur entsprach.

Zu einem interessanten Ergebnis hat die Vakuumdestillation von Cellulose geführt. PICTET und SARASIN (41) erhitzten Baum-

wolle bei 12 Torr auf 200-300°C und stellten fest, daß das Destillat etwa 30 % (auf Ausgangsmaterial bezogen) einer optisch aktiven Substanz enthielt, die sie als Lävoglucosan identifizierten. Durch Verbesserung der Versuchsanordnung konnte VENN (42) die Ausbeute auf etwa 50 %, eine russische Forschergruppe (43) auf maximal 65 % erhöhen. Überden Reaktionsmechanismus, der zur Bildung des Lävoglucosans führt, bestehen verschiedene Anschauungen, auf die später näher eingegangen werden soll.

MADORSKY, HART und STRAUS (4) wandten bei ihren Versuchen ein Vakuum von 10^{-3} Torr an. Außer einer Teerfraktion, die hauptsächlich aus Lävoglucosan bestand, wurden als weitere Spaltprodukte H_2O, CO_2 und CO erhalten. Von den flüchtigen Abbauprodukten (70 % des Ausgangsmaterials) waren 65 % Teer, 27 % H_2O, 6 % CO_2 und 2 % CO.

II. Thermische Abbauprodukte

Die Zahl der Abbauprodukte, die bei der trockenen Destillation von Holz entstehen, ist außerordentlich groß. GOOS (45) verzeichnet 213 Substanzen, die bisher aus dem Holzdestillat isoliert werden konnten. Bei den meisten von ihnen handelt es sich um sekundäre Zersetzungsprodukte, die nicht mehr erkennen lassen, aus welchen Holzkomponenten und über welche Reaktionsstufen sie entstanden sind. Versuche, die primären Abbauprodukte zu erfassen, haben nur bei Cellulose zu einem größeren Erfolg geführt; jedoch sind auch hier noch einige Fragen offengeblieben. Weitgehende Unklarheit herrscht noch über den Zersetzungsmechanismus von Lignin und Hemicellulose. Eine Aufklärung wird in diesem Fall dadurch erschwert, daß die chemische Struktur der beiden Holzkomponenten noch nicht in allen Einzelheiten bekannt ist. Im wesentlichen ist man auf Vermutungen angewiesen, wobei vor allem die Tatsache, daß einige Abbauprodukte noch in enger Beziehung zu den Grundbausteinen beider Substanzen stehen, wichtige Hinweise gibt.

Im einzelnen bestehen über die chemischen Vorgänge, die sich

bei der thermischen Zersetzung der drei Holzkomponenten abspielen, folgende Vorstellungen.

1. Abbauprodukte der Hemicellulosen

Der als Hemicellulose oder Holzpolyosen bezeichnete Bestandteil des Holzes stellt keine einheitliche Substanz dar, sondern ist ein Gemisch mehrerer, unterschiedlich aufgebauter Polysaccharide. Bei den Angiospermen kommt vor allem ein stark verzweigtes 4-O-Methylglucuronoxylan vor, in geringeren Mengen auch ein Glucomannan vorwiegend linearen Aufbaues. Bei den Gymnospermen überwiegt das zuletzt genannte Polysaccharid, während ersteres nur in geri ngeren Mengen auftritt (46). Daneben konnte eine größere Zahl weiterer Holzpolyosen nachgewiesen werden. Nicht völlig geklärt ist die Stellung der Acetylgruppen, die bis zu 7 % der Holzsubstanz ausmachen. Wahrscheinlich sind sie überwiegend an das $C_{(3)}$-Atom der Xyloseanhydrideinheiten gebunden.

Infolge des unterschiedlichen Aufbaues der einzelnen Holzpolyosen ist nicht zu erwarten, daß die thermische Zersetzung der "Hemicellulose" einen einheitlichen Verlauf nimmt und zur Bildung gleicher Abbauprodukte führt. Untersuchungen sind in dieser Hinsicht jedoch nur selten durchgeführt worden. HEUSER und SCHERER (44) erhitzten Xylan im Vakuum (1 Torr) auf 300°C und fanden in dem sirupartigen Destillat eine kristallisierte Substanz der Zusammensetzung $C_5H_6O_3$, die nicht näher identifiziert wurde. Möglicherweise handelt es sich um ein Anhydrid der Xylose.

Da die Pentosane beim Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure nahezu quantitativ in Furfurol umgewandelt werden, ist verschiedentlich die Vermutung geäußert worden, daß auch bei der trokkenen Destillation Furfurol als Hauptabbauprodukt entsteht. HEUSER und SCHERER (44) erhielten jedoch nur etwa 6 % Furfurol, als sie Xylan bei Atmosphärendruck erhitzten. Die geringe Ausbeute ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß Furfurol bei höheren Temperaturen instabil ist und sich weiter

zersetzt oder mit anderen reaktionsfähigen Abbauprodukten zu stabileren, hochmolekularen Körpern kondensiert. GOOS (45) hält es für wahrscheinlicher, daß die Bildung von Furanderivaten nur eine untergeordnete Rolle spielt und andere Abbaureaktionen bevorzugt werden. Weder die eine noch die andere Annahme konnte bisher bewiesen werden. Das im Holzdestillat auftretende Furfurol dürfte nur zum Teil aus den Pentosanen entstanden sein, ein nicht unbeträchtlicher Teil dagegen aus den Hexosanen und der Cellulose. Daß bei der thermischen Zersetzung von Cellulose neben Oxymethylfurfurol auch Furfurol gebildet wird, konnte mehrfach nachgewiesen werden (22, 47). HEUSER (48) vermutet, daß Furfurol vor allem bei dem Zerfall von Oxycellulosen entsteht. Es ist aber auch möglich, daß zunächst Oxymethylfurfurol gebildet wird, das dann unter Abspaltung der $-CH_2OH$-Gruppe in Furfurol übergeht (49).

Durch Zersetzung von Oxymethylfurfurol kann weiterhin Lävulinsäure entstehen. Die Reaktion verläuft unter Anlagerung von 2 Mol H_2O und Abspaltung von 1 Mol Ameisensäure. Reduktion von Lävulinsäure führt zur Bildung von Oxyvaleriansäure, die sich leicht in das γ-Lacton umlagert. Sowohl Lävulinsäure als auch γ-Valerolacton konnten aus dem Holzdestillat isoliert werden (45, 49, 50).

Die in dem Holzdestillat ebenfalls vorkommende Brenzschleimsäure ist vermutlich durch Oxydation von Furfurol oder aus Galaktose über Schleimsäure als Zwischenprodukt entstanden. Decarboxylierung von Brenzschleimsäure führt zur Bildung von Furan (49).

Der größte Teil der Essigsäure, die bei der Pyrolyse von Holz gebildet wird, entstammt den Acetylgruppen, deren Anteil in Nadelhölzern 1 - 2 %, in Laubhölzern der gemäßigten Zone 5-7 % beträgt. So erhielt z.B. JERMOLAJEWA (51) aus Birkenholz, dessen Acetylgruppen durch Extraktion mit4%iger Sodalösung nahezu vollständig abgespalten worden waren, nur 1,39 % Essigsäure gegenüber 6,38 % aus unbehandeltem Birkenholz. Die entsprechenden Werte für Kiefernholz waren 1,27 % bzw. 2,53 %. Die Tatsache, daß unbehandeltes Kiefernholz weniger Essigsäure ergab als un-

behandeltes Birkenholz, ist auf den unterschiedlichen Acetylgruppengehalt beider Holzarten zurückzuführen. MINAMI und Mitarbeiter (52, 53), die bei der Untersuchung verschiedener ostasiatischer Hölzer zu ähnlichen Ergebnissen kamen, dehnten die Versuche auch auf Holocellulose und Cross- und Bevan-Cellulose aus. Dabei zeigte sich, daß ebenso wie bei Holz die Essigsäureausbeute stark abnimmt, wenn die Proben vor der thermischen Zersetzung desacetyliert werden.

Über die Frage, ob die Acetylgruppen ausschließlich an Holzpolyosen gebunden sind, oder ob auch andere Holzkomponenten Acetylgruppen besitzen, bestehen unterschiedliche Ansichten. JONES und WISE (54) kommen auf Grund von Versuchen, bei denen Holz und acetylarme Hemicellulosepräparate einer Perjodatoxydation unterworfen wurden, zu dem Schluß, daß die Acetylgruppen überwiegend an Hemicellulosen gebunden sind. MINAMI (55) hält die Beweisführung für nicht stichhaltig und nimmt im Gegensatz dazu an, daß bei Laubhölzern nur die Hälfte der Acetylgruppen in der Hemicellulosekomponente vorkommt, der Rest dagegen hauptsächlich an Cellulose gebunden ist. Bei Nadelhölzern ist der in den Hemicellulosen vorkommende Anteil an Acetylgruppen offenbar noch geringer.

Das in dem Holzdestillat auftretende Methanol soll nach älteren Anschauungen ausschließlich den Methoxylgruppen des Lignins entstammen (10). Für die Richtigkeit dieser Ansicht scheint zu sprechen, daß bei der thermischen Zersetzung von Cellulose kein Methanol entwickelt wird und daß die Methanolausbeute bei Laubhölzern etwa doppelt so hoch ist wie bei Nadelhölzern (10, 21, 49). Neuere Untersuchungen haben aber ergeben, daß bis zu 16 % der im Holz vorhandenen Methoxylgruppen an Polysaccharide gebunden sind (56). Da diese Methoxylgruppen vermutlich leichter abgespalten werden als die Methoxylgruppen des Lignins, ist anzunehmen, daß zumindest ein Teil des gebildeten Methanols dem Hemicellulosenanteil entstammt.

In Bild 1 (S. 14) sind die Abbaureaktionen, die bei der thermischen Zersetzung von Hemicellulosen vermutlich stattfinden,

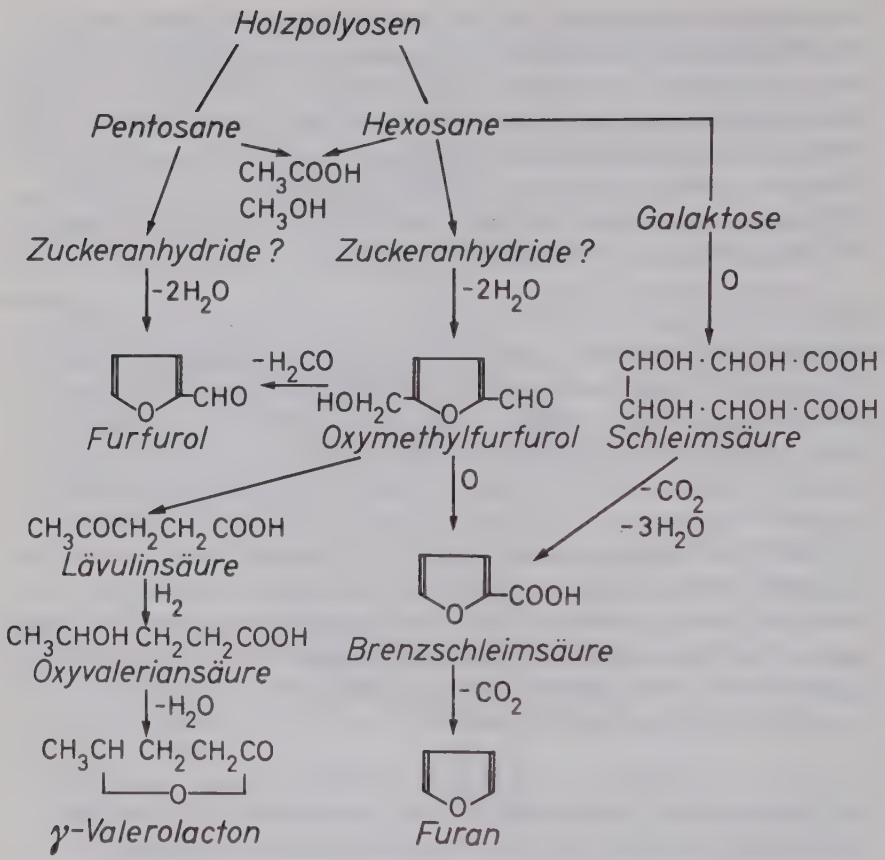


Bild 1: Abbaureaktionen bei der thermischen Zersetzung von Holzpolyosen

noch einmal zusammenfassend dargestellt. Bei dem Mangel an ausreichendem Versuchsmaterial ist die Übersicht zwangsläufig lückenhaft.

2. Abbauprodukte der Cellulose

Das interessanteste thermische Abbauprodukt der Cellulose stellt das Lävoglucosan dar. Die Beobachtung, daß größere Men-

gen dieses Zuckeranhydrids bei der Vakuumdestillation von Cellulose und Stärke gebildet werden, geht auf Untersuchungen von PICTET und SARASIN (41) zurück. Obwohl damals weder die Konstitution der Cellulose noch die des Lävoglucosans genau bekannt war, nahmen beide Forscher bereits an, daß das Lävoglucosan durch Aufspaltung der glucosidischen Sauerstoffbrükken unter Bildung eines zweiten innermolekularen Sauerstoffringes entsteht. Diese Ansicht bestätigte sich, als JACKSON und HUDSON (57) die Konstitution des Lävoglucosans endgültig aufklären konnten. Strittig blieb aber weiterhin, über welche Zwischenstufen die Bildung des Lävoglucosans verläuft. Verschiedentlich wurde die Anschauung vertreten, daß durch hydrolytische Spaltung der glucosidischen Bindungen zunächst Glucose entsteht, die dann unter Wasserabspaltung in Lävoglucosan übergeht (58 - 60) (Bild 2,I). Als Beweis wurde angeführt, daß auch bei der Vakuumdestillation von β-Glucose größere Mengen des Zuckeranhydrids gebildet werden; nähere Angaben über Ausbeute und angewandte Analysenmethoden fehlen jedoch. Bei neueren Untersuchungen erhielten GOLOWA und Mitarbeiter(61) aus β-D-Glucose nur 5,6 % Lävoglucosan, aus Cellobiose nur 3 - 4 %, während Cellulose 50 - 60 % ergab.

McCLOSKEY und COLEMAN (62) stellten eingehende Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus an, der der Bildung von Lävoglucosan aus Phenyl-β-D-Glycosiden und Trimethylglycosylammonium-Verbindungen zugrunde liegt; sie kamen zu dem Schluß, daß in erster Stufe ein Äthylenoxydring zwischen den C-Atomen 1 und 2 entsteht (Bild 2,II). Da die Reaktion mit einer Walden'schen Umkehrung verbunden ist, kann sich nur dann ein 1,2-Anthydroring bilden, wenn sich das Aglykon und das Hydroxyl am C-Atom 2 in trans-Stellung befinden. Da auch die Aufspaltung des Äthylenoxydrings von einer Walden'schen Umkehrung begleitet ist, muß außerdem die primäre Hydroxylgruppe in trans-Stellung zum Äthylenoxydring stehen. Die Bildung des 1,6-Anhydrids ist demnach an eine bestimmte Konfiguration gebunden, die nur bei einigen Glycosiden gegeben ist. Bei Cellulose sind zwar alle Voraussetzungen erfüllt, jedoch dürfte hier die Reaktion einen anderen Verlauf nehmen, da auch in Fällen, bei denen die Hydroxylgruppe des C-Atoms 2 methyliert ist, ein Anhydrid gebildet

wird (63).

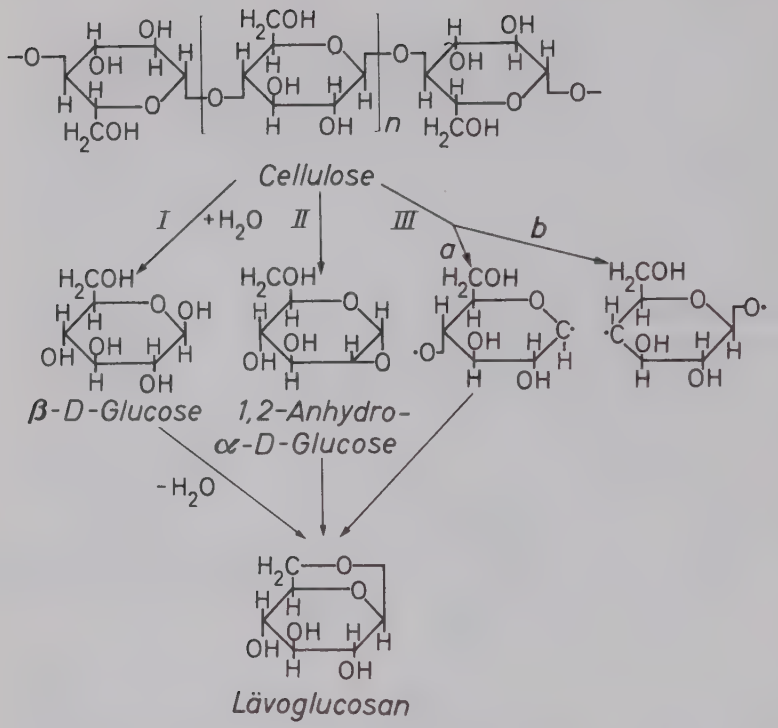


Bild 2: Theorien über die Lävoglucosanbildung aus Cellulose
I nach KARRER (58); II nach McCLOSKEY und COLEMAN (62); III nach PACHOMOW (64)

Nach Ansicht von PACHOMOW (64) entstehen bei der thermischen Zersetzung von Cellulose durch Sprengung der glucosidischen 1,4-Bindungen mono- und bifunktionelle Radikale, die sich dann unter Bildung von Lävoglucosan stabilisieren (Bild 2, III). Normalerweise wird die Brückenbildung zwischen dem C-Atom 1 und dem C-Atom 6 bevorzugt; ist jedoch die Hydroxylgruppe des $C_{(6)}$-Atoms blockiert, wie z.B. bei der 2,3,6-Trimethylcellulose, so kann auch ein 1,4-Ring entstehen (63).

Reaktion II setzt voraus, daß die Spaltung der glucosidischen Bindungen zwischen dem C-1-Atom und dem glucosidischen Sauer-

stoff erfolgt; wird dagegen die Bindung zwischen dem C-4-Atom und dem Sauerstoff gesprengt, so ist eine Lävoglucosanbildung ausgeschlossen.

Daß der Zersetzungsverlauf weitgehend von der übermolekularen Struktur der Cellulose bestimmt wird, geht aus verschiedenen Untersuchungen hervor. GOLOWA und Mitarbeiter (43) stellten fest, daß aus Hydratcellulose wesentlich weniger Lävoglucosan gebildet wird als aus nativer Baumwollcellulose. Offenbar besteht zwischen der Lävoglucosanausbeute und der Packungsdichte der Cellulose ein direkter Zusammenhang; je lockerer das Cellulosegefüge ist, umso mehr werden andere Abbaureaktionen begünstigt (26). Um Unterschiede in der Packungsdichte zu erfassen, hat sich die Röntgenstrukturanalyse als unzureichend erwiesen. Ein geeignetes Maß der Packungsdichte stellen die Hydrolysierbarkeit und die Sorptionsfähigkeit der jeweiligen Celluloseprobe dar. Einen Überblick über die Lävoglucosanausbeute, die bei der Vakuumdestillation verschiedener Cellulosederivate erhalten wurde, gibt Tab. 1.

Nr. des Präparates	Probematerial	DP	Hydrolysierungsfaktor	Ausbeute an Lävoglucosan
1	Baumwollcellulose gereinigt	1000	5,21	60-63%
2	Cellulose aus Cuoxam ausgefällt	1000	10,76	14-15%
3	Baumwollcellulose, mercerisiert mit 10%ig.NaOH bei 0° 1 Stunde	1200	9,55	36-37%
4	Viscosefaser (Stapelfaser), wenig orientiert	380	23,5	4,0-4,5%
5	Viscosecord, stark orientiert	400	23,2	4,8-5,0%

Tab. 1: Lävoglucosanausbeute verschiedener Cellulosepräparate bei der thermischen Zersetzung im Vakuum (GOLOWA, PACHOMOW und ANDRIJEWSKAJA (43)).

Die naheliegende Vermutung, daß die geringere Lävoglucosanausbeute der Präparate 4 und 5 auf deren niedrigen Polymerisa-

tionsgrad zurückzuführen ist, hat sich nicht bestätigt. GOLOWA und Mitarbeiter (61, 65) untersuchten Cellulose verschiedenen Polymerisationsgrades (DP 150-1000) und stellten keinen wesentlichen Unterschied in der Lävoglucosanausbeute fest.

Aufschlußreich sind in dieser Hinsicht auch Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Lävoglucosanbildung (26,27). Beim Erhitzen nativer Cellulose auf 300°C sinkt der Polymerisationsgrad innerhalb der ersten 8-10 Min. auf einen DP-Wert von 200 ab, unabhängig vom Ausgangswert. Zu diesem Zeitpunkt haben sich 4-8% der Cellulose zersetzt, aber nur 5-10% davon sind in Lävoglucosan umgewandelt worden. Die Hauptmenge des Lävoglucosans wird in den nächsten 30 Min gebildet. Während dieser Zeit bleibt der Polymerisationsgrad konstant; die Sorptionsfähigkeit, die als ein Maß der Packungsdichte gelten kann, nimmt dagegen innerhalb der ersten 20 Min merklich ab. Diese Beobachtungen lassen sich folgendermaßen deuten (26,27). Zunächst werden die amorphen Bereiche angegriffen und rasch zerstört; dabei sinkt der Polymerisationsgrad auf einen Wert von 200 ab. Die weitere Aufspaltung der Kettenmoleküle wird durch die zahlreich vorhandenen Wasserstoffbrücken stark behindert und bleibt zunächst auf die Oberfläche der geordneten Bereiche beschränkt. Ein Angriff auf die im Innern gelegenen Moleküle kann erst erfolgen, nachdem die äußeren Schichten zerstört sind. Der Abbauvorgang wird durch Sprengung einer glucosidischen Bindung eingeleitet; die beiden Kettenbruchstücke besitzen radikalische Endglieder, die unbeständig sind und leicht unter Stabilisierung zu Lävoglucosan abgespalten werden. Da hierbei erneut radikalische Endgruppen entstehen, schreitet der Abbau in Art einer Kettenreaktion so lange fort, bis die gesamte Cellulosekette zerfallen ist.

Die Ausbeute an Lävoglucosan ist anscheinend auch in hohem Maße von dem Reinheitsgrad der Cellulose abhängig. VENN (66) konnte bei der Vakuumdestillation von Rohbaumwolle kein oder nur sehr wenig Lävoglucosan erhalten; wurde die Baumwolle aber vorher mit Wasser extrahiert, so stieg die Ausbeute auf 28 %, nach Behandlung mit 1,5%iger NaOH und mit 1%iger HCl auf 38 %.

Es hat sich gezeigt, daß auch bei der thermischen Zersetzung von Holz Lävoglucosan in größeren Mengen gebildet wird. V.WACEK und WAGNER (50) fanden in der wasserlöslichen Fraktion eines technischen Buchenholzteers etwa 25% Lävoglucosan. MUTTI und MONTALTI (67) erhielten bei der Vakuumdestillation von Buchen- und Tannenholz rd. 2,7% Lävoglucosan.

Außer Lävoglucosan sind in dem Vakuumdestillat der Cellulose auch geringe Mengen seines rechtsdrehenden Isomeren, der 1,6-Anhydroglucofuranose enthalten. GOLOWA und Mitarbeiter (68) konnten diesen Zuckeranhydrid in einer Ausbeute von etwa 3 % (auf Ausgangsmaterial bezogen) isolieren.

Auch unter den günstigsten Bedingungen wird offenbar nur ein Teil der Cellulose in Lävoglucosan umgewandelt. Maximal konnte bisher eine Ausbeute von 60-63 % erzielt werden (43). Der Rest wird zu den verschiedensten Produkten abgebaut; außer 5-10% eines kohleartigen Rückstandes sind es vor allem Wasser (18-20 %), CO_2 (3-5 %) und CO (1-2 %), die gebildet werden. (4). Die Möglichkeit, daß ein Teil davon durch sekundäre Zersetzung des Lävoglucosans entstanden ist, kann nicht völlig ausgeschlossen werden; jedoch hat sich gezeigt, daß unter gleichen Versuchsbedingungen das Lävoglucosan nahezu unzersetzt destilliert werden kann (61). Es ist deshalb anzunehmen, daß die thermische Zersetzung von Cellulose nicht nur in Richtung einer Lävoglucosanbildung verläuft, sondern daß daneben auch andere Abbaureaktionen eine Rolle spielen. Die beträchtliche Menge Wasser, die auch bei der Vakuumdestillation entwickelt wird, deutet auf Dehydratationsvorgänge hin. BROWNE (69) nimmt an, daß durch Isomerisierung der zunächst gebildeten Enole verschiedene Ketone entstehen. Ein experimenteller Beweis für diese Ansicht ist bisher noch nicht erbracht worden.

Die Zahl der Abbauprodukte, die bei der trocknen Destillation von Cellulose unter Atmosphärendruck erhalten werden, ist infolge sekundärer Zersetzung wesentlich größer als bei entsprechenden Versuchen im Vakuum. Außer γ-Valerolacton und verschiedenen Furanderivaten, wie Oxymethylfurfurol und Furfurol,

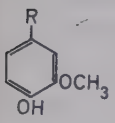
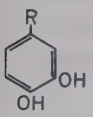
konnten die verschiedensten Substanzen nachgewiesen werden. Von besonderem Interesse ist das Auftreten aromatischer Verbindungen, vor allem von Phenolen, die einen beträchtlichen Teil des Celluloseteers ausmachen (48, 49). In größeren Mengen kommt Phenol, daneben in Spuren Kresol und an nichtphenolischen Aromaten Toluol, Benzol und Diphenyl vor (nach HEUSER (48)). Über welche Zwischenstufen diese Verbindungen entstanden sind, ist noch ungeklärt.

3. Abbauprodukte des Lignins

Der weitaus größte Teil der aromatischen Verbindungen, die bei der thermischen Zersetzung von Holz erhalten werden, entstammt dem Lignin. Einige dieser Verbindungen stehen noch in einem engen strukturellen Zusammenhang mit den Grundbausteinen des Ligninmoleküls. Offenbar verläuft die thermische Zersetzung des Lignins aber nicht über ein einheitliches primäres Abbauprodukt, vergleichbar der Lävoglucosanbildung aus Cellulose. Dies mag z.T. darauf zurückzuführen sein, daß das Lignin nicht den gleichmäßigen Aufbau der Cellulose besitzt.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die charakteristischsten phenolischen Abbauprodukte, die bei der thermischen Zersetzung von Nadelholzlignin gebildet werden. Nicht mit aufgeführt sind diejenigen phenolischen Verbindungen, bei denen eine direkte Beziehung zu den Ligninbausteinen nicht mehr zu erkennen ist, wie z.B. Phenol, Kresole und Xylenole. Aus Laubholzlignin werden, wie zu erwarten, außer den angeführten Guajacyl- und Brenzcatechinderivaten auch die entsprechenden Syringyl- und Pyrogallolverbindungen erhalten (45).

Die meisten Abbauversuche wurden bisher mit Nadelholz-Säure- und Alkaliligninen durchgeführt. Laubholzlignine wurden dagegen nur selten untersucht. Die Ausbeute der einzelnen phenolischen Abbauprodukte hängt von den Versuchsbedingungen und vermutlich auch von der Art des Ausgangsmaterials ab. Als Beispiel sei die Zusammensetzung der phenolischen Fraktion eines Holzteers angeführt, der bei der thermischen Zersetzung eines

	R=	Bezeichnung	Referate
	-H	Guajacol	45,72,73,75-77
	$-CH_3$	4-Methylguajacol	73,75
	$-CH_2-CH_3$	4-Äthylguajacol	45,72,73,75
	$-CH=CH_2$	4-Vinylguajacol	45,77
	$-CH_2-CH_2-CH_3$	4-Propylguajacol	45,73,77
	$-CH_2-CH=CH_2$	Eugenol	36,45,76
	$-CH=CH-CH_3$	Isoeugenol	45,72
	-CHO	Vanillin	74,78
	-COOH	Vanillinsäure	74,78
	-H	Brenzcatechin	45,70,72,73,78
	$-CH_3$	4-Methylbrenzcatechin	73
	$-CH_2CH_3$	4-Äthylbrenzcatechin	73
	$-CH_2-CH_2-CH_3$	4-Propylbrenzcatechin	72,73

Tab.2: Phenolische Abbauprodukte bei der thermischen Zersetzung von Nadelholzlignin

Holzverzuckerungslignins unter Atmosphärendruck erhalten wurde (73).

	Anteil %
Phenol	9
o-Kresol	4
p-Kresol	1
2,4-Xylenol	6
Guajacol	27
4-Methylguajacol	28
4-Äthylguajacol	13
4-Propylguajacol	26

Bei den Phenylpropanderivaten handelt es sich offenbar um primäre Abbauprodukte; inwieweit dies auch für die anderen Substanzen zutrifft, muß dahingestellt bleiben. Der hohe Gehalt des Holzteers an Guajacol und dessen Äthyl- und Methylderivat berechtigt aber zu der Annahme, daß primär nicht nur die Bindungen zwischen den Phenylpropaneinheiten, sondern gleichzeitig auch die Propylgruppe angegriffen werden.

Auf jeden Fall verläuft die thermische Zersetzung von Lignin weit weniger einheitlich als bei Cellulose; nicht nur, daß eine größere Zahl verschiedener Abbauprodukte gebildet wird, auch die Menge des Kohlerückstandes ist wesentlich höher. Im Durchschnitt werden bei der thermischen Zersetzung von Lignin unter normalem Druck 53-66 % Kohle erhalten (35,73,75). Durch Anwendung von Vakuum kann die Ausbeute etwas herabgesetzt werden, beträgt aber immer noch 40-42 % (36,77,78). Als Ursache der starken Kohlebildung nimmt man an, daß durch Polymerisation oder Kondensation von Ligninmolekülen oder deren reaktionsfähigen Abbauprodukten ein hochmolekulares Netzwerk entsteht, das thermisch stabil ist (25,45,73,75). Daß eine Kondensation des Lignins bereits bei Temperaturen unter 200°C stattfindet, ist nach Untersuchungen von KRATZL und SILBERNAGEL (79) wahrscheinlich. Allerdings ist der Vernetzungsgrad nicht direkt meßbar; einen gewissen Anhalt gibt die Menge an Vanillin, das aus Lignin oder ligninhaltigen Materialien bei Oxydation mit Nitrobenzol gebildet wird.

Außer den genannten Produkten entstehen bei der thermischen Zersetzung von Lignin auch größere Mengen Wasser, sowie etwas Essigsäure, Methanol, Aceton, CO_2, CO und verschiedene andere Substanzen. Die Ausbeute an Methanol ist geringer, als man auf Grund des Methoxylgehaltes erwarten könnte; es entstehen nur 7 - 10% der theoretisch möglichen Menge. Von den übrigen Methoxylgruppen wird ein Teil als Methan abgespalten, ein anderer Teil ist an die phenolischen Abbauprodukte gebunden; der Rest tritt im Kohlerückstand auf oder ist nicht mehr nachweisbar (49). Offenbar ist die Bindung zwischen Methoxylgruppe und aromatischem Ring bei nicht zu hohen Temperaturen verhältnismäßig stabil. Beim Glühen werden auch die Methoxylgruppen des Kohlerückstandes abgespalten (49).

III. Einfluß von Chemikalienzusätzen auf den Zersetzungsverlauf

Bereits die geringen Mengen anorganischer Stoffe, die von Natur aus in Pflanzenmaterialien vorhanden sind, üben einen merk-

lichen Einfluß auf den Verlauf der thermischen Zersetzung aus. So erhielt VENN (42) bei der Vakuumdestillation ungereinigter Baumwolle kein Lävoglucosan, während die Ausbeute nach Extraktion mit verdünnter Natronlauge und Salzsäure etwa 35 % betrug. LEBEAU und Mitarbeiter (80) konnten feststellen, daß Menge und Zusammensetzung der gasförmigen Abbauprodukte sich ändern, je nachdem, ob gereinigte oder ungereinigte Baumwolle verwandt wurde.

Daß durch Chemikalienzusätze der Ablauf der thermischen Zersetzung stark beeinflußt wird, haben zahlreiche Untersuchungen ergeben. In allen Fällen, auch im Hochvakuum, kommt es zu einer verstärkten Kohlebildung, während die Ausbeute an Teerprodukten, teils auch an Gasen, entsprechend abnimmt (4, 81-89); gleichzeitig wird auch mehr Wasser abgespalten. Über die Frage, in welchem Ausmaß sich Zersetzungstemperatur und -geschwindigkeit ändern, liegen verschiedene, teilweise widersprechende Versuchsergebnisse vor. KUPFERBERG (87) stellte fest, daß die meisten anorganischen Substanzen die bei 300°C auftretende exotherme Reaktion von Fichtenholz und Cellulose abschwächen oder vollständig unterdrücken. In Anwesenheit von Säuren, besonders von H_3PO_4 treten dagegen zwei wahrscheinlich exotherm verlaufende Abbauvorgänge auf, und zwar bei 180-200°C und bei 300-350°C. KEYLWERTH und CHRISTOPH (18) untersuchten mittels der Differentialthermoanalyse den Zersetzungsverlauf von Holzspänen, die mit Ammoniumphosphat getränkt worden waren. Auch in diesem Fall waren die exothermen Reaktionen weitgehend unterdrückt; die DTA-Kurven verliefen sehr flach und waren wenig differenziert.

Nach anderen Angaben bewirken Feuerschutzmittel eine Verschiebung des exothermen Zersetzungsvorgangs gegen höhere Temperaturen (90-92). Im Gegensatz dazu steht die mehrfach bestätigte Beobachtung, daß durch Chemikalienzusätze die Zersetzungstemperatur beträchtlich erniedrigt wird (4,83,88,93,94). MADORSKY, HART und STRAUS (4) berichten von Versuchen, bei denen Cellulose, die mit NaCl oder Na_2CO_3 getränkt war, im Vakuum auf verschiedenen Temperaturen erhitzt und die Menge der flüchtigen Abbauprodukte in bestimmten Zeitabständen gemessen wurde. In

beiden Fällen war die Zersetzungsgeschwindigkeit anfangs wesentlich größer als bei unbehandelten Proben, nahm aber mit zunehmender Verkohlung schnell ab, um sich im weiteren Verlauf assymptotisch dem Nullwert zu nähern. Dabei zeigte Na_2CO_3 die größere Wirkung. Die beiden Salze üben demnach nur im ersten Stadium der Zersetzung einen reaktionsbeschleunigenden Einfluß aus; der Abbau des verbleibenden kohleartigen Rückstandes wird dagegen eher gehemmt. Auch Borsäure, Di- und Monoammoniumphosphat sowie $CrCl_3$ verzögern die thermische Zersetzung des Kohlerückstandes (95,96), andere Substanzen scheinen ihn dagegen zu fördern (93).

Die Möglichkeit, durch Zusatz von Chemikalien den Verlauf der thermischen Zersetzung zu beeinflussen, hat für den Feuerschutz von Holz und Textilien große praktische Bedeutung erlangt. Als besonders wirksame Feuerschutzmittel haben sich oxydierende Substanzen sowie diejenigen Salze erwiesen, die beim Erhitzen Säuren bilden, wie Di- und Monoammoniumphosphat, oder die infolge Hydrolyse stärker sauer oder basisch reagieren, wie z.B. $ZnCl_2$ und Na_2CO_3. (89,90-93, 96-99). Das gleiche trifft auch für die Säuren und Basen selbst zu, deren praktische Anwendung sich jedoch verbietet, da sie Holz und Cellulose bereits bei Zimmertemperatur angreifen. Ein gemeinsames Merkmal dieser Substanzen ist, daß sie in stärkerem Maße als andere Chemikalien die Kohlebildung fördern und die Teerentwicklung hemmen. SCHUYTEN, WEAVER und REID (94) führen die Wirkung von Feuerschutzmitteln vor allem darauf zurück, daß die thermische Zersetzung bereits bei Temperaturen beginnt, die noch unterhalb des Zündpunktes der entwickelten Gase und Dämpfe liegen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die Aktivierungsenergie des Zersetzungsvorganges durch Na_2CO_3 stark herabgesetzt wurde (4). SCHWENKER und PACSU (100) sehen als Hauptursache für die verminderte Entflammbarkeit feuergeschützter Cellulose die Unterdrückung der Lävoglucosanbildung an. BROWNE (69) weist darauf hin, daß alle Flammschutzmittel hydrophiler Natur sind; in Wasser unlösliche Substanzen sind dagegen relativ unwirksam.

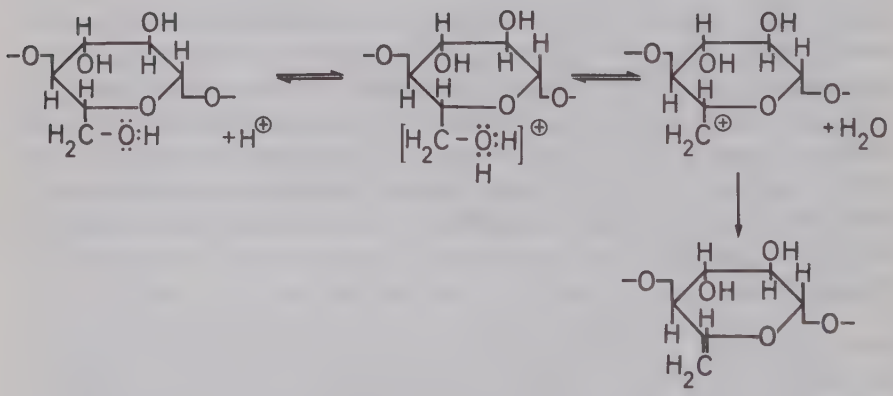
Über den Reaktionsablauf bei der thermischen Zersetzung von feuergeschütztem Holz ist so gut wie nichts bekannt. Es wurde zwar eine Reihe von Theorien entwickelt, ohne daß sie jedoch bisher im einzelnen bewiesen werden konnten. SEREBRENNIKOW (101) nimmt an, daß gewisse Feuerschutzmittel, wie z.B. Di- und Monoammoniumphosphat, mit den Hydroxylgruppen der Cellulose unter Bildung von Estern reagieren, die im weiteren Verlauf vor allem zu CO_2 und H_2O abgebaut werden. Die Abspaltung brennbarer Substanzen wird dagegen weitgehend unterdrückt. Auch COPPICK und HALL (102) diskutieren die Möglichkeit, daß beim Erhitzen von Cellulose in Gegenwart von Säuren oder säurebildenden Salzen eine Veresterung eintritt und dadurch der schwächende Einfluß, den benachbarte freie Hydroxylgruppen auf die Festigkeit der glucosidischen Bindungen ausüben, ausgeschaltet wird. In Anwesenheit zwei- und dreiwertiger Säuren kommt es möglicherweise auch zu einer Verknüpfung benachbarter Celluloseketten. Das entstandene feste Netzwerk dürfte widerstandsfähiger gegen eine Aufspaltung in kleinere flüchtige Bruchstükke sein als unbehandelte Cellulose.

Verschiedentlich wurden Celluloseester anorganischer Säuren hergestellt und ihr Verhalten bei der thermischen Zersetzung und Verbrennung untersucht. REID und MAZZENO (103) konnten feststellen, daß phosphorylierte Cellulose wesentlich schwerer entflammbar ist. Nach Untersuchungen von SCHWENKER und PACSU (100) genügt bereits die Einführung weniger Phosphatgruppen, um ein Nachglühen weitgehend zu verhindern; eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Entflammung wurde in diesem Falle jedoch nicht beobachtet.

Verhältnismäßig leicht läßt sich auch die Sulfonylsäuregruppe in Cellulose einführen, wobei wahrscheinlich eine Substitution am C-6-Atom bevorzugt wird. Da bei Sulfonsäureestern normalerweise die C-O-Bindung leichter gespalten wird als die $O-SO_2R$-Bindung, wird ein Ringschluß zwischen den C-Atomen 1 und 6 und damit die Bildung von Lävoglucosan unmöglich gemacht. Da Lävoglucosan thermisch sehr instabil ist und sich schnell weiter zu leicht entflammbaren flüchtigen Produkten zersetzt, wird gleichzeitig auch die Entflammbarkeit herabgesetzt.

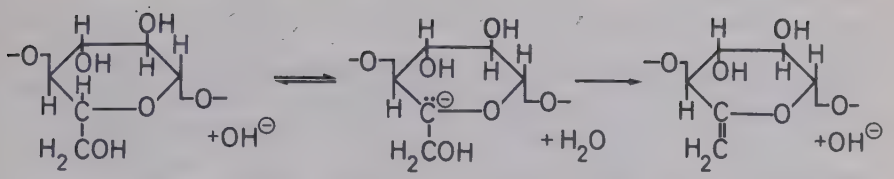
Eine andere Theorie geht davon aus, daß die meisten wirksamen Feuerschutzmittel hydrophile Gruppen besitzen und dadurch die Bildung von Wasserstoffbrücken begünstigt wird. Es wird angenommen, daß diese Wasserstoffbrücken im Gegensatz zu den ursprünglich in Cellulose vorhandenen auch bei höheren Temperaturen erhalten bleiben. Durch die eingetretene Vernetzung wird die Abspaltung flüchtiger Abbauprodukte unterdrückt und die Kohlebildung begünstigt. (102, 104). SCHUYTEN, WEAVER und REID (94) halten es dagegen für wenig wahrscheinlich, daß Wasserstoffbrücken bei höheren Temperaturen noch existent sind, da ihre Bindungsenergie im Höchstfall 9-10 kcal/Mol beträgt, also um etwa eine Zehnerpotenz niedriger liegt als diejenige einfacherer primärer Bindungen.

Nach einer dritten Theorie, die vor allem von SCHUYTEN, WEAVER und REID (94) auf Grund der Elektronentheorie von LEWIS entwickelt wurde, bewirken Säuren und Basen eine Dehydratation der Cellulose. In Anwesenheit von Säuren nimmt danach die Reaktion folgenden Verlauf:



In gleicher Weise wirken Lewis-Säuren, wie $AlCl_3$ wasserabspaltend; auch hier verläuft die Reaktion über ein Carboniumion.

Unter dem Einfluß von Basen oder Lewis-Basen entsteht dagegen in erster Stufe ein Carbeniation, das sich unter Abspaltung von Wasser stabilisiert:



Für die Richtigkeit der Dehydratationstheorie spricht die Beobachtung, daß Celluloseacetat durch Feuerschutzmittel nicht feuerresistent gemacht werden kann. Offenbar ist die Schutzwirkung an das Vorhandensein freier Hydroxylgruppen gebunden (94).

Verliefe die Dehydratation vollständig, so würden entsprechend der Gleichung

$$(C_6H_{10}O_5)_n = 6n \cdot C + 5n \cdot H_2O$$

nur Kohle und Wasser als Abbauprodukte entstehen. Maximal werden aber nur etwa 4 Mol Wasser je Glucoseanhydrideinheit abgespalten, wie eine Elementaranalyse des Rückstandes ergibt(94).

Daß bei der thermischen Zersetzung von Cellulose, die mit Feuerschutzmitteln behandelt ist, mehr Wasser entwickelt wird als bei unbehandelter Cellulose, ist wiederholt beobachtet worden (88, 89); auch unter Versuchsbedingungen, bei denen die Zersetzung primärer Abbauprodukte weitgehend ausgeschlossen war, wurden etwa 10-20 % mehr Wasser erhalten (4). COPPICK (88) dagegen lehnt die Dehydratationstheorie als nicht ausreichend ab, zumal keine direkten experimentellen Beweise für ihre Richtigkeit vorliegen.

Eine vierte Möglichkeit, die Wirkung von Feuerschutzmitteln zu erklären, wird von COPPICK (88) und BROWNE (69) in Betracht gezogen. Sie nehmen an, daß es unter dem katalytischen Einfluß sauer oder basisch reagierender Feuerschutzmittel zu einer Polymerisation oder Kondensation reaktionsfähiger Abbauprodukte kommt und ein dreidimensionales Netzwerk entsteht, das thermisch stabil ist. Besonders bei der thermischen Zersetzung von Lignin und Hemicellulosen ist mit dem Auftreten von Kondensationsreaktionen zu rechnen, da bei diesen beiden Holzkomponenten wahrscheinlich größere Mengen reaktionsfähiger Phe-

nole und Furanderivate gebildet werden.

Der als Glühen bezeichnete Abbau des Kohlerückstandes folgt anderen Gesetzen. Die Hauptreaktion besteht in einer Oxydation des Kohlenstoffs zu CO und CO_2, setzt also die Anwesenheit einer ausreichenden Menge Sauerstoff voraus. Verschiedentlich wird angenommen, daß die Reaktion in zwei Stufen verläuft (96, 105).

$$C + 1/2\ O_2 = CO + 26{,}43\ kcal/mol$$
$$CO + 1/2\ O_2 = CO_2 + 67{,}96\ kcal/mol.$$

Bei der Oxydation des CO zu CO_2 werden also fast 2 1/2 mal mehr Wärme frei als bei der ersten Reaktion. Die praktische Erfahrung hat gezeigt, daß die Energie der ersten Oxydationsstufe allein nicht ausreicht, um den Glühvorgang zu unterhalten; offenbar überwiegen in diesem Falle die Wärmeverluste. Je mehr also die Bildung von CO anstelle von CO_2 gefördert wird, umso weniger ist damit zu rechnen, daß der Rückstand zu glühen beginnt.

Das Verhältnis, in dem CO und CO_2 bei dem thermischen Abbau des Kohlerückstandes auftreten, stellt deshalb ein wichtiges Kriterium für die Wirksamkeit eines Feuerschutzmittels als "glow-retardant" dar (69,96). Daß durch "glow-retardants" tatsächlich das CO/CO_2-Verhältnis erhöht wird, geht aus Untersuchungen von LITTLE (106) hervor. Als Testmaterial diente Baumwollgewebe, das mit 5 % Diammoniumphosphat getränkt war, sowie zum Vergleich unbehandeltes Gewebe. Nachdem die Proben durch Erhitzen in Stickstoff verkohlt worden waren, wurde der erhaltene Rückstand in strömender Luft auf 500°C erhitzt und das sich bildende CO und CO_2 getrennt aufgefangen und ihre Menge quantitativ bestimmt. Bei den unbehandelten Proben betrug das Mol-Verhältnis CO/CO_2 weniger als 0,2, während es bei den behandelten Proben bis auf einen Wert von 1,5 anstieg. Das Ergebnis hing in hohem Maße von der Dauer der Vorbehandlung ab; je länger diese ausgedehnt wurde, umso weniger CO_2 und umso mehr CO wurde bei dem nachfolgenden Glühtest festgestellt.

Es genügt bereits ein Zusatz von 1 % Diammoniumphosphat oder Borsäure, um die volle Wirkung zu erzielen; durch Zusatz größerer Mengen wird keine wesentliche Verbesserung erreicht(88).

In welchem Ausmaß das CO/CO_2-Verhältnis durch katalytisch wirksame Substanzen geändert werden kann, haben ARTHUR und BOWRING (105) gezeigt. Unter Bedingungen, bei denen Holzkohle normalerweise vollständig zu CO_2 oxydiert wurde, entstand überwiegend CO, wenn die umgebende Luft geringe Mengen Phosphoroxychlorid enthielt; das CO/CO_2-Verhältnis betrug in diesem Fall 8,4.

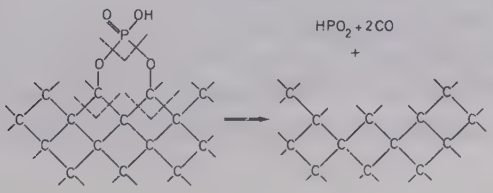
Über die Wirkungsursache der "glow-retardants" bestehen im wesentlichen drei Theorien:

1. Die Aktivierungsenergie, die erforderlich ist, um die Oxydation von C oder CO zu CO_2 einzuleiten, wird unter dem katalytischen Einfluß der "glow-retardants" erhöht oder, was zu dem gleichen Ergebnis führt, die Aktivierungsenergie der Reaktion $C + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO$ wird erniedrigt. In beiden Fällen nimmt das Verhältnis CO/CO_2 zu und damit die freiwerdende Wärmemenge entsprechend ab (88).

2. Zur Klärung der verstärkten CO-Entwicklung, die in Anwesenheit von Phosphorsäure zu beobachten ist, nimmt SISSON (107) folgenden Reaktionscyclus an:

$$2H_3PO_4 + 5C \longrightarrow 2P + 5CO + 3H_2O$$
$$4P + 5O_2 \longrightarrow 2P_2O_5$$
$$P_2O_5 + 5C \longrightarrow 2P + 5CO$$

3. Nach einer dritten Theorie beruht die Wirkung der "glow-retardants" darauf, daß sie an aktive Zentren der Kohle adsorbiert werden und auf diese Weise deren Reaktionsfähigkeit herabsetzen (88, 105). Damit ist aber noch nicht, wie BROWNE (69) mit Recht bemerkt, die zu beobachtende Änderung des CO/CO_2-Verhältnisses erklärt. Möglicherweise stellt der Anlagerungsvorgang nur die erste Stufe der Reaktionsfolge dar, wie sie unter Punkt 2 beschrieben wurde.



C. Eigene Versuche

I. Allgemeines

Vorliegende Arbeit sollte dazu beitragen, die Kenntnisse über den Verlauf der thermischen Zersetzung von Holz zu erweitern und damit die Voraussetzungen zu schaffen, um die Frage nach den Wirkungsursachen von Feuerschutzmitteln lösen zu können. Wie die Schrifttumsübersicht zeigt, herrscht in dieser Hinsicht noch weitgehende Unklarheit; die bisher entwickelten Theorien sind entweder unzureichend oder erweisen sich bei näherer Prüfung als nicht stichhaltig.

Der gestellten Aufgabe entsprechend wurden zunächst thermische Zersetzungsversuche an Holz bzw. den einzelnen Holzkomponenten durchgeführt; die Untersuchungen erstreckten sich dabei vor allem auf Cellulose, der als Hauptbestandteil des Holzes und als wichtigem industriellen Rohstoff besondere Bedeutung zukommt. Anschließend wurde dann geprüft, welchen Einfluß anorganische Substanzen auf den Zersetzungsverlauf ausüben, wobei sowohl Substanzen verwandt wurden, die als Feuerschutzmittel unwirksam sind, wie NaCl und Na_2HPO_4, als auch die besonders wirksamen Ammoniumphosphate. Die Erhitzung erfolgte entweder in einem inerten Medium, im Vakuum, in einem Überschuß von Luft oder bei "beschränkter Luftzufuhr". Im letzten Fall entsprachen die Versuchsbedingungen annähernd den Verhältnissen, wie sie bei der Verbrennung eines Holzstückes in der thermischen Zersetzungszone herrschen.

Auf die Schwierigkeiten, die bei einer Untersuchung der thermischen Abbauvorgänge von Holz auftreten, wurde bereits in der Einleitung hingewiesen. Um trotzdem ein zutreffendes und möglichst umfassendes Bild des Zersetzungsverlaufs zu gewinnen, erschien es vorteilhaft, nebeneinander sowohl chemische als auch physiko-chemische Untersuchungsmethoden anzuwenden. Die Differential-Thermoanalyse bot dabei die Möglichkeit, nicht nur die Temperaturen, bei denen Abbauvorgänge stattfinden, zu bestimmen; durch Variierung der Versuchsbedingungen und des Probematerials ließ sich außerdem feststellen,

welchen Einfluß die verschiedensten Faktoren, wie Art des umgebenden Mediums, chemische und übermolekulare Struktur und Chemikalienzusätze, auf den Zersetzungsverlauf ausüben. Eine anschließende chemische Untersuchung des Probematerials in verschiedenen Stadien der thermischen Zersetzung sollte dann Aufschluß über die Art der in den Thermogrammen aufgezeichneten Vorgänge geben. Um die primären Abbauprodukte zu erfassen, die thermisch relativ unbeständig sind und schnell weiter abgebaut werden, war es erforderlich, Versuche im Hochvakuum durchzuführen.

II. Untersuchungen mittels Differential-Thermoanalyse

1. Allgemeines

Die Methode der Differential-Thermo-Analyse (DTA) bietet die Möglichkeit, physikalische und chemische Umwandlungs- und Zersetzungsvorgänge, die beim Erhitzen eintreten, auf verhältnismäßig einfache und schnelle Weise zu erfassen. Eine richtige Deutung der erhaltenen Kurven setzt aber voraus, daß man sich über Grenzen, Fehlermöglichkeiten und Genauigkeit differentialthermoanalytischer Messungen im klaren ist. Auf einige Punkte, die bei der Auswertung von DTA-Kurven zu beachten sind, soll im folgenden eingegangen werden. Ausführlicher sind diese Fragen in dem Buch von SMOTHERS und CHIANG (108) behandelt.

a) Prinzip der DTA-Methode

Bei der Differential-Thermoanalyse wird die zu untersuchende Substanz und parallel dazu eine inerte Vergleichssubstanz mit möglichst gleichmäßiger Geschwindigkeit erhitzt. Gemessen wird die Zeitfunktion der Temperaturdifferenz, die zwischen Prüf- und Vergleichssubstanz auftritt, sowie im allgemeinen auch die Zeitfunktion der Temperatur. Für jeden Punkt der DTA-Kurve läßt sich damit die zugehörige Temperatur bestimmen.

b) Versuchsapparatur
-.-.-.-.-.-.-.-.-.-.-

Der Aufbau der benutzten Versuchsapparatur ist aus Bild 3 zu ersehen.

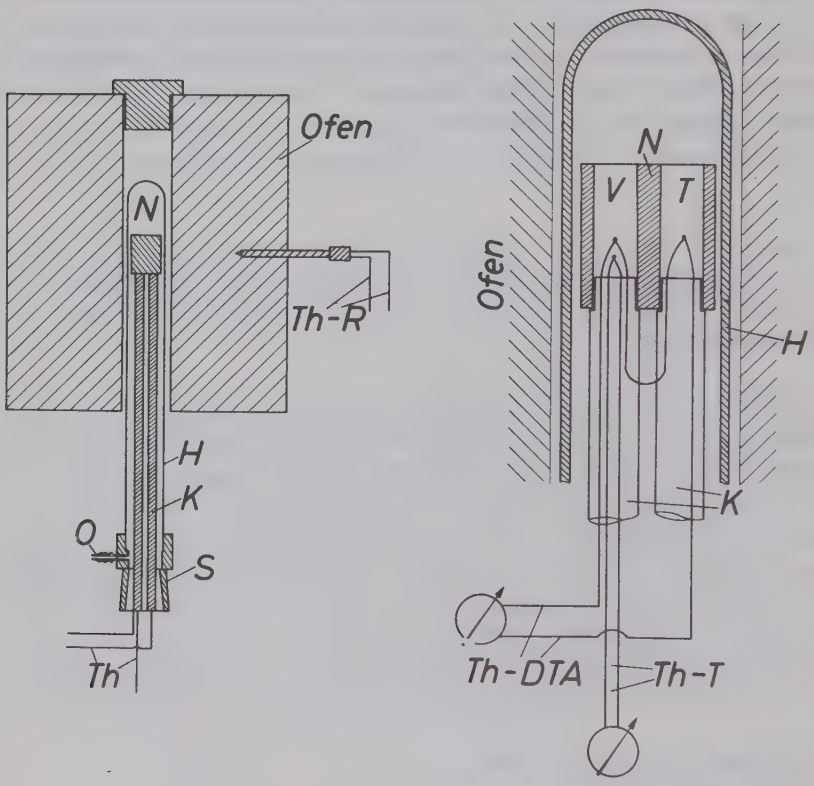


Bild 3: DTA-Apparatur

N = Nickelblock; H=Keramikhülse;K=Keramikrohre
S=Sockel; O=Öffnung; Th=Thermoelement
TH-R=Thermoelement für Temperaturreglung
Th-DTA=Thermoelement zur Messung d.Temperaturdifferenz
Th-T=Thermoelement zur Messung der Temperatur
V=Vergleichssubstanz;T=Prüfsubstanz

Zur Aufnahme der Prüf- und Vergleichssubstanz diente ein Nikkelblock, der zwei Bohrungen mit einem Durchmesser von je 5 mm aufwies. Die Messung der Temperatur und der Temperaturdifferenz erfolgte mit zwei getrennten Thermoelementen, deren Lötstellen sich jeweils in der Mitte der Bohrungen befanden.

Um eine gleichmäßigere Temperaturverteilung zu gewährleisten, war der Probehalter von einer Keramikhülse umgeben, die entweder bis auf eine kleine Öffnung am unteren Ende völlig geschlossen war oder zusätzlich am oberen Ende einen kleinen Abzugskanal besaß. Im ersten Fall war die Möglichkeit, daß während der Versuche Luft von außen eindrang, nahezu völlig ausgeschlossen. Die unter diesen Bedingungen durchgeführten Versuche tragen die Bezeichnung: "bei beschränkter Luftzufuhr". Die Hülse mit Abzugskanal wurde benutzt, um den Verlauf der thermischen Zersetzung in strömender Luft oder Stickstoff zu untersuchen.

Bei den Versuchen in strömender Luft wurde festgestellt, daß ein maximaler Oxydationseffekt nur dann eintritt, wenn bestimmte Bedingungen hinsichtlich Strömungsgeschwindigkeit, Füllhöhe und Packungsdichte eingehalten werden. In besonders starkem Maße macht sich ein Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit bemerkbar, die mindestens 220 ml/min betragen muß; außerdem ist es zweckmäßig, das Probematerial nur locker und nicht höher als etwa 2 mm über die Lötstelle des Thermoelements einzufüllen. Bei allen Versuchen, bei denen strömende Luft zur Anwendung gelangte, wurde entsprechend verfahren. Um bessere Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurde auch bei den Versuchen in Stickstoff eine Strömungsgeschwindigkeit von 220-240 ml/min eingehalten, obwohl in diesem Fall die Ergebnisse von der Strömungsgeschwindigkeit weitgehend unabhängig sind. Der Stickstoff wurde, um Reste von Sauerstoff zu entfernen, durch zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallollösung geleitet, dann in zwei mit $CaCl_2$ und P_2O_5 beschickten Trokkentürmen getrocknet. Vor Beginn der Erhitzung wurde die in der Hülse befindliche Luft durch länger dauerndes Einleiten von Stickstoff verdrängt.

Die Aufheizung erfolgte durch einen elektrischen Rohrofen, in den der Probehalter mit der Keramikhülse eingeführt wurde. Die Ofentemperatur wurde mit Hilfe eines Programmreglers so gesteuert, daß der Temperaturanstieg mit gleichbleibender Geschwindigkeit erfolgte. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug $7^{\circ}C$/min, zur Aufzeichnung der Thermospannungen diente ein Zweifarben-Punktschreiber, der mit einem Photozellenkompensator und einem Drehspulmeßwerk ausgestattet war. Die Fehlergrenze der Registriervorrichtung betrug für die Temperaturmessung $\pm 5^{\circ}C$, für die Messung der Temperaturdifferenz weniger als $0,1^{\circ}C$.

c) Auswertung der DTA-Kurven

Im folgenden sei auf einige Punkte hingewiesen, die bei der Auswertung von DTA-Kurven zu beachten sind.

Die Temperatur, bei der ein exothermer oder endothermer Vorgang beginnt, läßt sich anscheinend relativ einfach bestimmen; offenbar braucht nur derjenige Punkt der DTA-Kurve, bei dem sich ein erstes Abbiegen von der Null-Linie bemerkbar macht, festgestellt und die zugehörige Temperatur abgelesen zu werden. Dies ist jedoch nur dann zulässig, wenn die Temperatur in der Außenschicht der Prüfsubstanz gemessen wird. Erfolgt die Temperaturmessung dagegen, wie in vorliegendem Fall, im Zentrum des Probematerials, so würde auf diese Weise für die Reaktionstemperatur ein falscher Wert erhalten werden und zwar aus folgendem Grund.

In dem Probematerial besteht ein Temperaturgefälle von außen nach innen. Eine chemische oder physikalische Umsetzung wird deshalb zunächst in der Außenschicht beginnen und erst nach und nach auch tiefer gelegene Schichten erfassen. Da mit Einsetzen der Reaktion in der Außenschicht der gleichmäßige Temperaturanstieg im Probeinneren gestört ist, entsteht eine Temperaturdifferenz zwischen Prüf- und Vergleichssubstanz und die DTA-Kurve beginnt abzubiegen. Zu diesem Zeitpunkt hat zwar die Außenschicht der Probe die erforderliche Reaktionstempera-

tur erreicht, nicht jedoch das Probeinnere. Da die Temperaturmessung im Probeinneren erfolgt, würde in diesem Fall für die Reaktionstemperatur ein zu niedriger Wert bestimmt werden. Der wahre Wert liegt bei der benutzten Meßanordnung zwischen Beginn und Maximum des Kurvenausschlags, und zwar bei endothermen Vorgängen etwa in der Mitte zwischen beiden Punkten, wie die Untersuchung von Schmelzvorgängen zeigt. Bei exothermen Vorgängen sind im Durchschnitt 5°C zu derjenigen Temperatur hinzuzuzählen, die beim ersten Abbiegen der DTA-Kurve auftritt.

Bei einigen DTA-Kurven wird die Auswertung dadurch erschwert, daß mehrere Vorgänge sich überlagern oder sehr schnell aufeinander folgen; z.T. weist nur ein Wendepunkt im Kurvenverlauf darauf hin, daß zwei getrennte Reaktionen stattfinden. Meist ist in diesen Fällen der Reaktionsbeginn nicht mehr exakt festzulegen; auf eine Angabe der betreffenden Werte wurde dann verzichtet und lediglich die Temperatur im Reaktionsmaximum gemessen.

Unter Umständen kann eine Temperaturdifferenz zwischen Prüf- und Vergleichssubstanz auftreten, ohne daß sich exotherme oder endotherme Vorgänge abspielen. Besitzen z.B. die beiden Stoffsysteme unterschiedliche thermische Eigenschaften (Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität), so wird die Temperatur in der einen Substanz schneller ansteigen als in der anderen. Das gleiche ist bei ungleichmäßiger Wärmezufuhr der Fall. Vor einer Auswertung ist deshalb zu prüfen, ob Einflüsse dieser Art vorhanden sind, und gegebenenfalls eine entsprechende Korrektur vorzunehmen.

Auf eine quantitative Auswertung der DTA-Kurven, d.h. eine Bestimmung der Reaktionsenthalpie anhand der Ausschlagsfläche wurde verzichtet, da nur relativ ungenaue Werte erhalten werden. Der Umfang des Energieumsatzes, der bei den exothermen und endothermen Vorgängen stattfindet, läßt sich auf Grund des Kurvenbildes annähernd abschätzen. Einen gewissen Anhalt gibt auch die Höhe des maximalen Ausschlages.

d) Probematerial

Folgende Substanzen wurden untersucht:

I. Holz: a) Buchenholzmehl b) Fichtenholzmehl

II. Gemisch aus a) Cellulose + Hemicellulose + Lignin
b) Cellulose + Lignin
c) Cellulose + Hemicellulose

III. Holocellulose a) aus Fichte b) aus Buche

IV. einzelne Holzkomponenten

a) Cellulose b) Hemicellulose c) Lignin

V. modifizierte Cellulose

a) mercerisierte Cellulose b) "amorphe" Cellulose
c) Hydrocellulose

VI. Oxycellulose

a) oxydiert mit Perjodat b) oxydiert mit Hypobromit

VII. Polysaccharide

a) Stärke b) Pektin c) Alginsäure d) Agar-Agar

VIII. Zucker

a) Lävoglucosan b) Glucose c) Mannose d) Xylose
e) Glucuronsäurelacton

IX. Kohle

a) Cellulosekohle b) Holzkohle

X. Cellulose mit Zusatz anorganischer Substanzen

a) getränkt mit 10 % NaCl
b) " " 10 % Na_2HPO_4
c) " " 10 % NaH_2PO_4
d) " " 10 % $(NH_4)_2HPO_4$
e) " " 10 % $(NH_4)H_2PO_4$

Alle Substanzen kamen in Pulverform zur Anwendung. Wo es erforderlich schien, wurden die Substanzen erschöpfend mit Wasser, Alkohol und Äther extrahiert; bei einigen wurden außerdem die Aschebestandteile durch Behandlung mit verdünnter

Salzsäure weitgehend entfernt. Die Herstellung der Präparate ist im Experimentellen Teil näher beschrieben.

e) Variation der Versuchsbedingungen

Die Untersuchungen wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

1. bei "beschränkter Luftzufuhr"
2. in strömender Luft
3. in strömendem Stickstoff

Die Aufheizgeschwindigkeit betrug allgemein 7°C/min; bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 2°C/min wurden nur sehr flache und wenig differenzierte Kurven erhalten.

2. DTA-Untersuchungen bei "beschränkter Luftzufuhr"

a) DTA-Kurven von Holz und einzelnen Holzkomponenten

Die DTA-Kurven sowohl von Fichten- als auch von Buchenholz weisen 4 exotherme "peaks" auf (Bild 4, Tabelle 3). Der erste exotherme Vorgang beginnt in beiden Fällen bei etwa 208°C und besitzt ein Maximum bei 240°C. Der zweite "peak" ist nur schwach ausgeprägt; das Maximum liegt bei Fichte mit 306°C um rund 30°C höher als bei Buche (275°C). Auch die Maxima des dritten"peaks" sind bei den beiden Holzarten etwas gegeneinander verschoben (Fichte: 343°C; Buche: 353°C). Der gleiche Unterschied tritt auch bei den Holocellulosepräparaten auf, scheint also signifikant zu sein. Das spätere Einsetzen der exothermen Reaktion bei Buche ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß unmittelbar vorher ein endothermer Vorgang stattfindet, wie vor allem das Thermogramm der Holocellulose zeigt. Bei Fichten-Holocellulose wird zwar ebenfalls ein endothermer "peak" aufgezeichnet, das Minimum liegt aber bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur (239°C) und ist weniger stark ausgeprägt. In den DTA-Kurven von Fichtenholz wird der endotherme Vorgang offenbar durch eine gleichzeitig verlaufende, exotherme Reaktion überlagert und tritt nicht mehr in Erscheinung. Die Lage

des vierten "peaks" stimmt bei beiden Holzarten wieder annähernd überein und zwar beginnt der exotherme Vorgang bei etwa 371°C und erreicht ein Maximum bei 406 bzw. 412°C.

Um festzustellen, ob den einzelnen "peaks" bestimmte Holzkomponenten zuzuordnen sind, wurden die Thermogramme von Holocellulose, Hemicellulose, Cellulose und Lignin aufgenommen und mit der DTA-Kurve von Holz verglichen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei der Isolierung der Präparate chemische Veränderungen eingetreten sein können und die Zersetzung möglicherweise einen etwas anderen Verlauf nimmt als im natürlichen Holzverband.

Es wird allgemein angenommen, daß von den drei Hauptkomponenten des Holzes der Hemicelluloseanteil thermisch am wenigsten beständig ist und bereits bei Temperaturen um 200°C zersetzt wird. Der erste "peak", der in den DTA-Kurven von Holz auftritt, wäre demnach der Hemicellulose zuzuordnen. Die an Hemicellulose-Präparaten durchgeführten Untersuchungen scheinen diese Annahme zu bestätigen. Geprüft wurden zwei Hemicellulose-Fraktionen, von denen die eine durch Extraktion von Holocellulose mit 5%iger KOH (Hemicellulose A), die andere durch anschließende Extraktion mit 24%iger KOH (Hemicellulose B) erhalten wurde. Der Pentosangehalt von Buchen-Hemicellulose A und B betrug 86,5 bzw. 95,0 %, von Fichten-Hemicellulose A und B 51,4 bzw. 42,1 %. Alle Präparate wiesen einen hohen Aschegehalt (Glührückstand) auf.

Um zu prüfen, inwieweit der Aschegehalt einen Einfluß auf den Zersetzungsverlauf ausübt, wurden durch Behandlung mit verdünnter HCl weitgehend aschefreie Präparate hergestellt. Zwischen den DTA-Kurven der entaschten und nichtentaschten Proben bestehen beträchtliche Unterschiede. Bei den aschehaltigen Präparaten beginnt die thermische Zersetzung bei 196°C (Fichte) bzw. 208°C (Buche); es treten zwei getrennte exotherme "peaks" auf, deren erstes Maximum bei 233°C (Fraktion A) bzw. 244-250°C (Fraktion B) und deren zweites Maximum bei 265-277°C liegt. Die Reaktion verläuft mit großer Geschwindigkeit und unter starker Wärmeentwicklung. Im Gegensatz dazu

besitzen die entaschten Proben nur einen exothermen "peak". Das Reaktionsmaximum tritt erst bei wesentlich höheren Temperaturen auf (297-302°C); außerdem verläuft die Reaktion langsamer und zumindest bei Fraktion B unter geringerer Wärmeentwicklung. Bei der aschefreien Fraktion A fällt auf, daß sich der Abbauvorgang über einen großen Temperaturbereich erstreckt. Das erste Anzeichen einer Zersetzung macht sich bereits bei etwa 220°C bemerkbar, das Maximum wird aber erst bei 302°C erreicht.

Auf Grund der verschiedenen Versuchsergebnisse ist anzunehmen, daß die thermische Zersetzung der Hemicellulose-Komponente nicht einheitlich verläuft; während ein Teil bereits bei 196 - 200°C angegriffen wird, ist ein anderer Teil thermisch stabiler und wird erst oberhalb 230-250°C abgebaut. Anscheinend besitzt die in Alkali schwerer lösliche Fraktion die größere thermische Stabilität.

Bei Cellulose lassen sich zwei mit stärkerer Wärmetönung verbundene Vorgänge unterscheiden; der erste, bei 280°C beginnende Vorgang ist endotherm und besitzt ein Minimum bei 314°C. Kurz nach Durchlaufen des Minimums setzt eine heftige exotherme Reaktion ein, die ein ausgeprägtes Maximum bei 341°C aufweist. Die Zersetzungstemperatur liegt bei Cellulose also wesentlich höher als bei den Hemicellulosen.

Da ein endothermer Abbauvorgang in dieser ausgeprägten Form bei Cellulose bisher nicht beobachtet worden ist, wurden die Versuche mehrfach wiederholt und auch auf Celluloseproben anderer Herkunft ausgedehnt. In allen Fällen wiesen die DTA-Kurven den endothermen "peak" zwischen 280° und 315°C auf. In einem späteren Abschnitt wird auf diese Frage noch einmal ausführlicher eingegangen.

Die DTA-Kurve des Lignins (Dioxan-Fichtenlignin) ist nur wenig differenziert. Zwischen 130 und 147° C tritt ein endothermer "peak" auf, der vermutlich auf das Erweichen des Lignins zurückzuführen ist. Verwendet man bei den Versuchen eine schwerer lösliche Lignin-Fraktion, so verschiebt sich das endotherme Minimum gegen höhere Temperaturen, bei der als

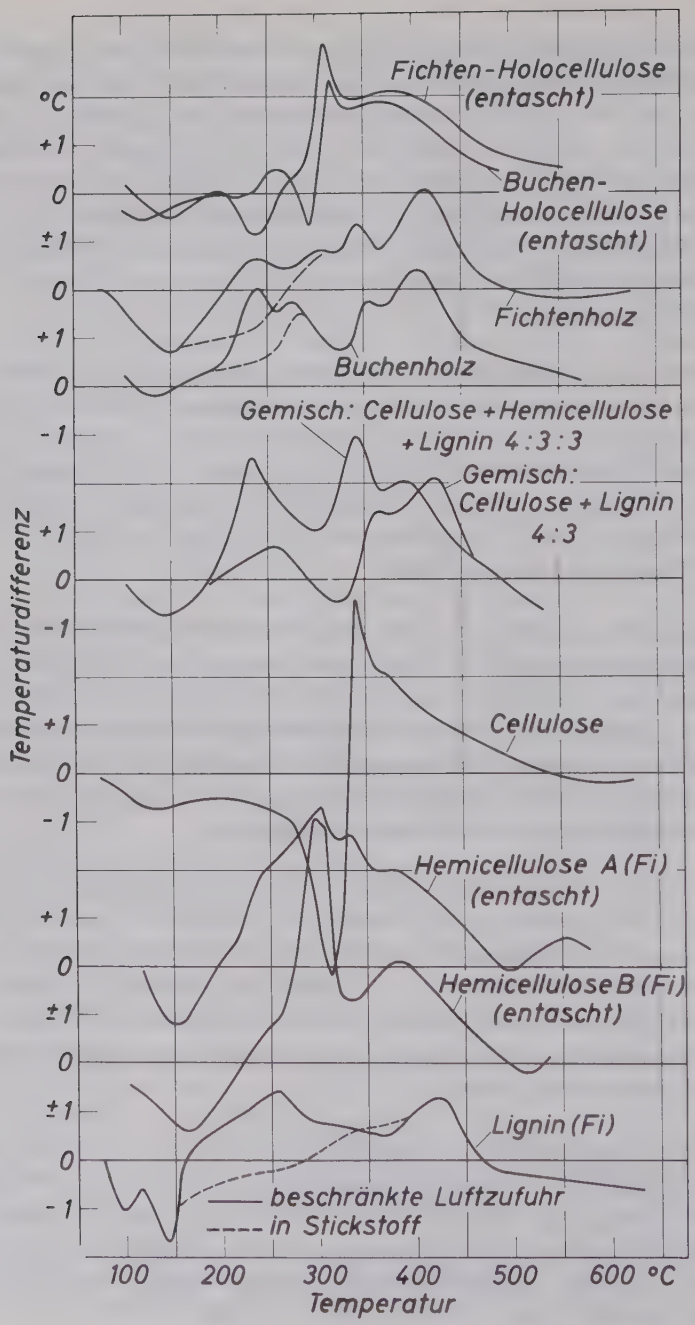


Bild 4: DTA-Kurven von Holz und einzelnen Holzkomponenten

Nr.	Probematerial	Asche %	Temperatur des Abbauvorgangs °C endotherm I Beg.	I Max.	exotherm II Beg.	II Max.	III Max.	IV Max.	V Max.
1	Fichten-Holzmehl	0,21	-	-	208	240	306	343	412
2	Buchen-Holzmehl	0,44	-	-	208	240	275	353	406
3	Gemisch: Cellulose + Hemicellulose + Lignin 4 : 3 : 3	1,22	-	-	185	234	-	341	395
4	Gemisch Cellulose + Lignin	1,43	-	-	190	256	-	365	423
5	Fichten-Holocellulose								
	a) entascht	0,007	215	239	-	-	-	309	-
	b) nicht entascht	0,46	-	-	190	236	-	307	-
6	Buchen-Holocellulose								
	a) entascht	0,01	275	294	225	261	-	315	-
	b) nicht entascht	0,52	-	-	203	254	-	321	-
7	Cellulose	0,02	288	314	-	-	-	341	-
8	Lignin (Fichte)		130	148	190	258	-	-	425
9	Fichten-Hemicellulose								
	a) entascht A	0,01	-	-	200	302	-	-	-
	B	0,01	-	-	230	297	-	-	-
	b) nicht entascht A	4,58	-	-	196	233	265	-	-
	B	3,66	-	-	196	244	275	-	-
10	Buchen-Hemicellulose								
	nicht entascht A	4,92	-	-	208	233	275	-	-
	B	3,46	-	-	208	250	277	-	-

Tabelle 3 . DTA-Untersuchungen von Holz und einzelnen Holzkomponenten bei "beschränkter Luftzufuhr".

Lignin II bezeichneten Fraktion z.B. auf 158-163°C. Entgegen der Erwartung tritt in den DTA-Kurven des Lignins bereits bei relativ niedriger Temperatur ein exothermer "peak" auf (Beginn 190°C, Maximum 258°C). Allgemein wird angenommen, daß Lignin von den drei Holzkomponenten thermisch am stabilsten ist und erst oberhalb 380-400°C abgebaut wird. Da der "peak" bei Erhitzung in Stickstoff ausbleibt, handelt es sich offenbar um einen Oxydationsvorgang. Eine zweite exotherme Reaktion findet zwischen 370 und 425°C statt.

Um zu prüfen, inwieweit sich die Abbauvorgänge der einzelnen Holzkomponenten überlagern, wurden aus den Cellulose-, Hemicellulose- und Ligninpräparaten folgende Gemische hergestellt und untersucht:

Cellulose + Hemicellulose (Fichte) + Lignin (Fichte) 4 : 3 : 3 ("synthetisches Holz")

Cellulose + Lignin (Fichte) 4 : 3

Cellulose + Hemicellulose (Fichte) 4 : 3

Bei allen Gemischen tritt der endotherme Zersetzungsvorgang der Cellulose kaum noch in Erscheinung. Bei dem "synthetischen Holz" fallen außerdem der Hemicellulose-"peak" und der erste exotherme Lignin-"peak" zusammen, so daß sie nicht mehr unterschieden werden können (Bild 4, Tabelle 3). Im allgemeinen sind die Reaktionen weniger ausgeprägt als bei den Einzelkomponenten; die Lage der Reaktionsmaxima hat sich dagegen kaum geändert.

Vergleicht man die DTA-Kurven des "synthetischen" Holzes mit derjenigen von gewachsenem Holz, so ist eine weitgehende Übereinstimmung festzustellen; nur zu Anfang weichen die Kurven voneinander ab, und zwar treten hier bei gewachsenem Holz zwei exotherme "peaks" auf, während bei "synthetischem" nur ein, dafür aber scharf ausgeprägter Abbauvorgang aufgezeichnet wird. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, daß das Holzkomponenten-Gemisch ein aschereiches Hemicellulose-Präparat enthielt, das schneller abgebaut wurde als native Hemicellulose.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die beiden ersten exothermen "peaks" , die in den DTA-Kurven von gewachsenem Holz auftreten, hauptsächlich den Hemicellulosen zuzuordnen sind. Der dritte "peak" dürfte auf einer Zersetzung von Cellulose, der vierte "peak" auf einer Zersetzung von Lignin beruhen.

b) DTA-Kurven von Cellulose und verschiedenen Polysacchariden

Die thermische Zersetzung von Cellulose wird, wie bereits erwähnt, durch einen endotherm verlaufenden Abbauvorgang eingeleitet, auf dem ohne erkennbaren Übergang eine heftige exotherme Reaktion folgt. Über die Natur beider Vorgänge ist bisher nichts bekannt. Um festzustellen, inwieweit durch eine Änderung der Cellulosestruktur der Ablauf der thermischen Zersetzung beeinflußt wird, wurden die verschiedensten Cellulosemodifikationen und -derivate untersucht und miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind im einzelnen in Tabelle 4 aufgeführt. Substanz 7a, die als Standard gelten kann, war ein aus Baumwollinters hergestelltes Cellulosepulver, das erschöpfend extrahiert und weitgehend entascht war; es bestand aus Faserbruchstücken von 40-60 µ Länge und 10-20µ Dicke. Der DP-Wert betrug 1420. Die mercerisierte Cellulose (Probe 7 c) wurde durch einstündige Behandlung mit 17,5 %iger Natronlauge (15°C, Stickstoff), die Hydrocellulose (Probe 12) durch Behandlung von ~~6n-HCl~~ gereinigter Baumwolle mit 6n HCl (20°C, 15 Stunden) dargestellt. Als Ausgangsmaterial für die zwei "amorphen"Cellulosepräparate diente Linters (Probe 7b) bzw. Buchenzellstoff (Probe 11b); durch etwa 48-stündige trockne Mahlung in einer Schwingmühle wurde das Kristallgitter der Cellulose nahezu völlig zerstört, wie das von Substanz Nr. 7b aufgenommene Röntgendiagramm beweist. (Bild 5). Die Korngröße betrug in beiden Fällen 1-2 µ .

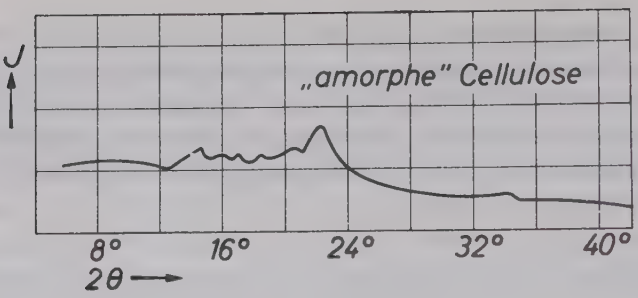


Bild 5: Röntgendiagramm von "amorpher" Cellulose

Der Buchenzellstoff (Probe 11a) wies einen DP-Wert von 650 und eine Korngröße von 60 - 120µ auf; wie bei dem Celluloseacetat (Probe 14) handelte es sich um ein industriell hergestelltes Produkt. Die Darstellung der beiden Oxycellulosen (Probe 13 a und b) ist in Abschnitt E beschrieben.

Die Auswertung der erhaltenen DTA-Kurven ergab, daß bei fast allen untersuchten Substanzen das Maximum der exothermen Zersetzungsreaktion zwischen 336 und 342°C auftritt; die beobachteten Abweichungen liegen noch innerhalb der Fehlergrenze. Eine Ausnahme bildet die aus Zellstoff hergestellte "amorphe" Cellulose mit einem Maximum bei 320°C, sowie Hypobromit-Oxycellulose mit einem Maximum bei 360°C. Bei Celluloseacetat konnte die Lage des exothermen Maximums nicht bestimmt werden, da die Substanz sich oberhalb 280°C stark aufbläht und zum größten Teil verloren geht.

Größere Unterschiede bestehen hinsichtlich Beginn und Maximum des endothermen Abbauvorganges. Die Werte schwanken zwischen 221°C und 301°C für den Reaktionsbeginn und zwischen 248 und 332°C für das Reaktionsmaximum. Als am wenigsten beständig erweist sich Celluloseacetat und "amorphe" Cellulose. Im ersten Fall macht sich offenbar ein katalytischer Einfluß der Essigsäure, die im Verlauf der Erhitzung abgespalten wird, geltend; im zweiten Fall wird die Erhöhung der Reaktivität wahrscheinlich durch eine Zerstörung des Kristallgitters bewirkt. Eine Umwandlung der Gitterordnung, wie sie bei der Mercerisation eintritt, bleibt dagegen ohne

Wirkung auf den Zersetzungsablauf.

Die geringe thermische Beständigkeit des "amorphen" Zellstoffpräparates ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das Material von seiner Herstellung her noch Spuren katalytisch wirkender Substanzen enthielt. Der im Vergleich zu Baumwollcellulose niedrigere Polymerisationsgrad spielt, wie das Beispiel Hydrocellulose zeigt, offenbar keine Rolle.

Ein unterschiedliches Verhalten weisen die beiden Oxycellulosen auf (Bild 6). Während mit Perjodatcellulose die gleiche DTA-Kurve erhalten wird wie mit nicht oxydierter Cellulose, nimmt bei Hypobromitcellulose die Kurve einen wesentlich anderen Verlauf. Die thermische Zersetzung beginnt bereits bei 180°-185°C; die Reaktion verläuft exotherm und erreicht ein Maximum bei 278°C. Ein großer Teil der Hypobromitcellulose dürfte bereits während dieser ersten Phase abgebaut werden. Die beiden typischen Cellulose-"peaks" treten zwar noch auf, sind aber stark abgeschwächt.

Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten von Perjodat- und Hypobromitcellulose ist in der abweichenden chemischen Struktur beider Stoffe zu suchen. Durch Perjodsäure bzw. Perjodat wird nur die Glykolgruppe an den C-Atomen 2 und 3 angegriffen. Die Reaktion führt unter Aufspaltung der C-C-Bindung zur Bildung zweier Aldehydgruppen, die nicht weiter oxydiert werden (109). Im Gegensatz dazu wirkt Hypobromit nicht selektiv oxydierend; außer den beiden sekundären OH - Gruppen werden auch die primären Hydroxylgruppen am C-Atom 6 und die endständigen Aldehydgruppen angegriffen (110). Es entstehen Oxycellulosen vom "Methylenblau" oder "Säure-Typ", die einen hohen COOH-Gehalt, aber nur wenige Carbonyl-Gruppen aufweisen.

Eine Bestimmung des Carboxyl- und Carbonylgehaltes der beiden untersuchten Oxycellulosen ergab folgende Werte; unter "Glucosezahl" ist dabei die Anzahl der Glucoseanhydrideinheiten zu verstehen, auf die im Durchschnitt eine Carboxyl- bzw. Carbonylgruppe entfällt; z.B. bedeutet die Glucosezahl 40

Nr.	Probematerial	Korngröße in µ	Aschegehalt %	Temperatur der Abbauvorgänge (°C) endotherm Beg.	endotherm Max.	exotherm Beg.	exotherm Max.
7	Baumwollcellulose						
	a) entascht	40-60	0,002	288	314	320	341
	b) "amorph"	1-2	0,023	266	296	302	337
	c) merceris. m/17,5%ig. NaOH	40-60	0,134	280	308	315	336
11	Buchenzellstoff (veredelt)						
	a) nicht entascht	60-120	0,103	275	296	310	342
	b) "amorph"	1-2	0,062	221	248	294	321
12	Hydrocellulose	90-120	0,11	298	317	325	343
13	Oxycellulose						
	a) Hypobromit-	40-60-	-	292	332	190 und 342	278 360
	b) Perjodat -	40-60	-	290	312	318	338
14	Celluloseacetat			224	251	258	-
15	Stärke		0,16	248	261	265	292
16	Alginsäure		3,40	-	-	180	223
17	Pektin		3,72	-	-	205	234
18	Agar		3,17	-	-	205 und 246	232 286

Tabelle 4 . DTA-Untersuchungen verschiedener Polysaccharide bei "beschränkter Luftzufuhr".

in Spalte 2, daß aller 40 Glucoseanhydrideinheiten eine Carboxylgruppe vorhanden ist.

	Carboxyl mMol/g	Glucose-zahl für -COOH	Carbonyl mMol/g	Glucose-zahl für -CO
Cellulose	0,003	2262	0,034	182
Perjodatcellulose	0,012	502	0,905	7
Hypobromitcellulose	0,154	40	0,036	171

Die Zahl der oxydierten Gruppen ist demnach bei Hypobromitcellulose wesentlich geringer als bei Perjodatcellulose; im ersten Fall treten fast ausschließlich Carboxylgruppen auf, im zweiten Fall Carbonylgruppen. Offenbar wird die thermische Stabilität der Cellulose bereits durch relativ wenige Carboxylgruppen herabgesetzt, während Carbonylgruppen keinen nennenswerten Einfluß ausüben.

In welchem starken Maße der Pyrolyseverlauf von der chemischen und vermutlich auch von der übermolekularen Struktur abhängt, zeigte die Untersuchung verschiedener hochpolymerer Polysaccharide (Bild 6, Tabelle 4). Die DTA-Kurve von Stärke weist ebenso wie diejenige von Cellulose je einen ausgeprägten endothermen und einen exothermen "peak" auf; jedoch liegen die Maxima bei einer um 20 - 30°C niedrigeren Temperatur (261°C bzw. 292°C). Nach Untersuchung von MORITA (111) sind allgemein Polysaccharide mit α-glucosidischen Bindungen thermisch weniger beständig als entsprechende β-glucosidisch verknüpfte Polymere. Vor diesen beiden "peaks" wird noch ein endothermer Vorgang mit einem Maximum bei 158°C aufgezeichnet, der bei trockener Baumwollcellulose nicht beobachtet wird, bei anderen Polysacchariden, wie Hemicellulose, Pektin und "amorpher" Cellulose dagegen ebenfalls auftritt. Obwohl der "peak" auch dann nicht verschwindet, wenn die Proben vor den Versuchen längere Zeit bei 103°C getrocknet werden, besteht Grund zu der Annahme, daß ein Dehydratationsvorgang vorliegt. Erstens ist es wenig wahrscheinlich, daß bei den relativ niedrigen Temperaturen bereits in größerem Umfange chemische Umsetzun-

gen stattfinden, zweitens nimmt die Intensität der "peaks" mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt ständig zu, ohne daß sich die Lage der Reaktionsmaxima wesentlich ändert.

Da die Desorptionstemperatur bei Cellulose wesentlich tiefer liegt (Minimum bei 111 - 120°C), muß angenommen werden, daß in den genannten Polysacchariden ein Teil des Sorptionswassers fester gebunden ist, als es bei Cellulose der Fall ist. MORITA (111) dagegen hält es für wahrscheinlicher, daß der endotherme Kurvenverlauf nicht allein auf eine Dehydratation zurückzuführen ist, sondern daß auch strukturelle Umwandlungen, möglicherweise auch eine Transglucosidation, stattfinden.

Als weitere Polycaccharide wurden Alginsäure, Pektin und Agar untersucht. Alginsäure stellt eine vorwiegend linear gebaute Polymannuronsäure dar, bei der die Uronsäurereste durch ß-(1-4)-Bindungen miteinander verknüpft sind. Der DP-Wert liegt zwischen 280 - 1000. Pektin besteht überwiegend aus Polygalakturonsäure, deren Carboxylgruppen teilweise mit Methanol verestert sind. Daneben kommt etwas D-Galaktan und L-Araban vor. Die Moleküle der Polygalakturonsäure und des Galaktans sind linear gebaut und besitzen ß-(1-4)-Bindungen. Das Molekulargewicht wurde mit 30 000 bis 100 000 bestimmt. Der Hauptbestandteil des Agars ist ein mit Schwefelsäure verestertes Galaktan, das etwa aller 53 Galaktoseeinheiten eine Sulfatgruppe besitzt. Die einzelnen Bausteine sind vorwiegend durch (1-3)-Bindungen miteinander verknüpft (112, 113).

Bei Alginsäure und Pektin nimmt die thermische Zersetzung einen ähnlichen Verlauf; bereits bei relativ niedriger Temperatur setzt ein stark exothermer Abbau ein, der innerhalb kurzer Zeit zu einer nahezu völligen Verkohlung führt. Von den beiden Substanzen ist Alginsäure thermisch instabiler und wird schon bei 180°C abgebaut, während die Zersetzung von Pektin erst bei einer um 25°C höheren Temperatur beginnt. Die Reaktionsmaxima treten bei 223 bzw. 234°C auf. Die geringe thermische Beständigkeit der beiden Polysaccharide ist möglicherweise auf den hohen Gehalt an Carboxylgruppen zurückzuführen. Daß Carboxylgruppen einen entsprechenden Einfluß ausüben, ist aufgrund der Versuche mit Oxycellulose wahrscheinlich.

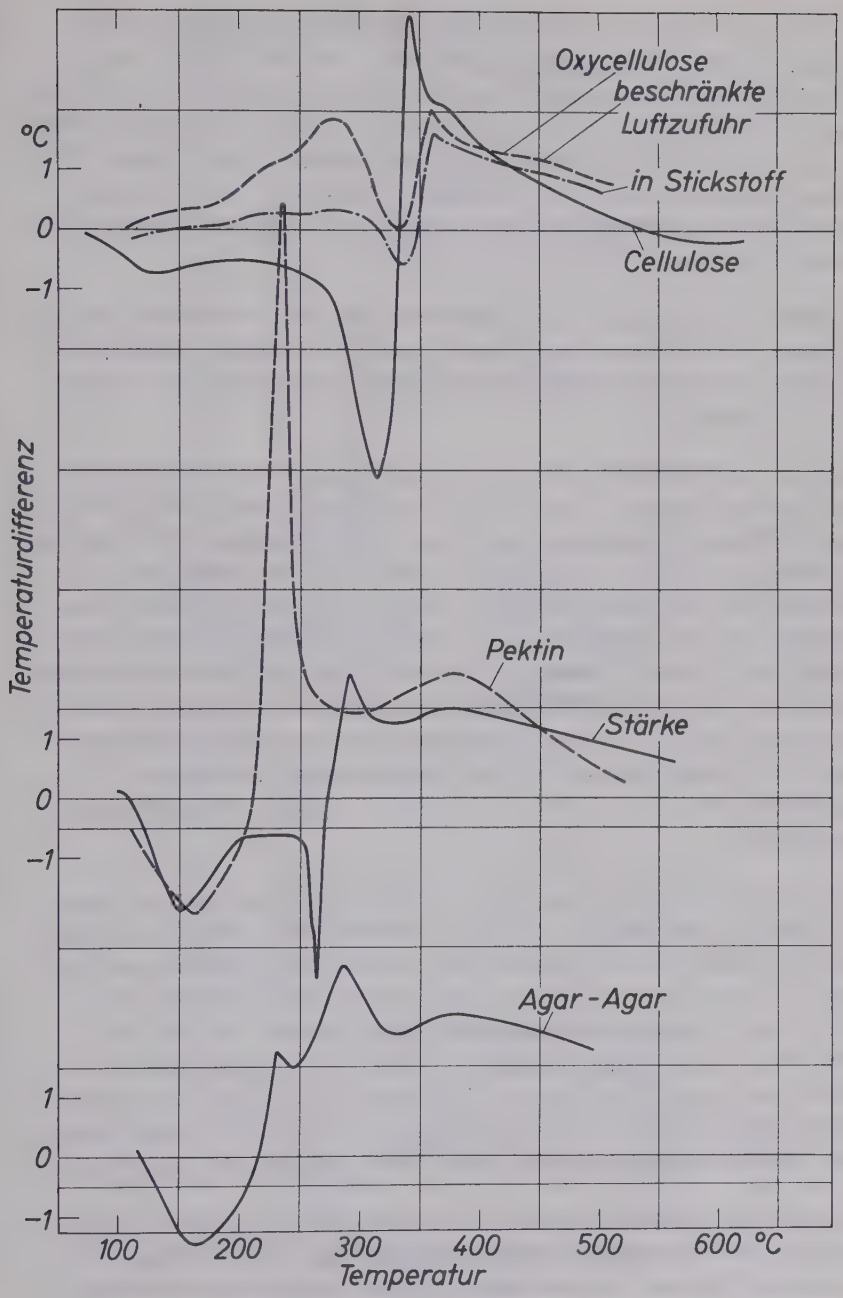


Bild 6: DTA-Kurven verschiedener Polysaccharide

Im Unterschied dazu treten in den DTA-Kurven von Agar zwei exotherme "peaks" mit Maxima bei 232°C und 286°C auf. Der zweite Vorgang verläuft unter wesentlich größerer Wärmeentwicklung als der erste. Offenbar wird die Hauptmenge der Substanz erst bei höherer Temperatur abgebaut, während ein kleiner Teil sich bereits ab 205°C zersetzt. Inwieweit die vorhandenen Sulfatgruppen den Reaktionsablauf beeinflussen, muß dahingestellt bleiben.

Daß bereits geringe Strukturunterschiede eine beträchtliche Änderung des Zersetzungsverlaufs bewirken können, zeigte sich besonders deutlich bei der Untersuchung verschiedener Zucker (Bild 7, Tabelle 5).

Mannose unterscheidet sich von Glucose nur durch die Konfiguration am C-Atom 2, besitzt aber eine um etwa 15-20°C niedrigere Zersetzungstemperatur. Noch früher beginnt der exotherme Abbau von Xylose (248°C gegenüber 283°C bei Glucose). Als am wenigsten beständig erweist sich Glucuronsäurelakton, das sich bereits ab 185°C zersetzt; das Reaktionsmaximum tritt in diesem Fall bei 250°C auf. Wie bereits bei den Polyacchariden beobachtet wurde, bewirkt eine Oxydation der primären Hydroxylgruppe offenbar eine Verminderung der thermischen Stabilität. Eine Dimerisierung bleibt dagegen, wie das Beispiel Cellobiose zeigt, ohne Einfluß auf den Beginn der exothermen Zersetzung.

Der Schmelzvorgang tritt bei allen untersuchten Zuckern als ein scharf ausgeprägter "peak" in Erscheinung. Die Temperaturen bei Beginn und im Maximum des jeweiligen Kurvenausschlags sind in Tabelle 5 aufgeführt; die tatsächliche Schmelztemperatur liegt etwa in der Mitte zwischen beiden Werten. Das Auftreten von zwei endothermen "peaks" bei Glucuronsäurelakton ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Substanz geringe Mengen freie Glucuronsäure enthielt, die einen wesentlich tieferen Schmelzpunkt (154-156°C) besitzt als das Lakton.

Unmittelbar anschließend an den Schmelzvorgang wird in den DTA-Kurven von Glucose, Mannose und Xylose ein weiterer endothermer Vorgang aufgezeichnet, nicht dagegen bei Cellobiose

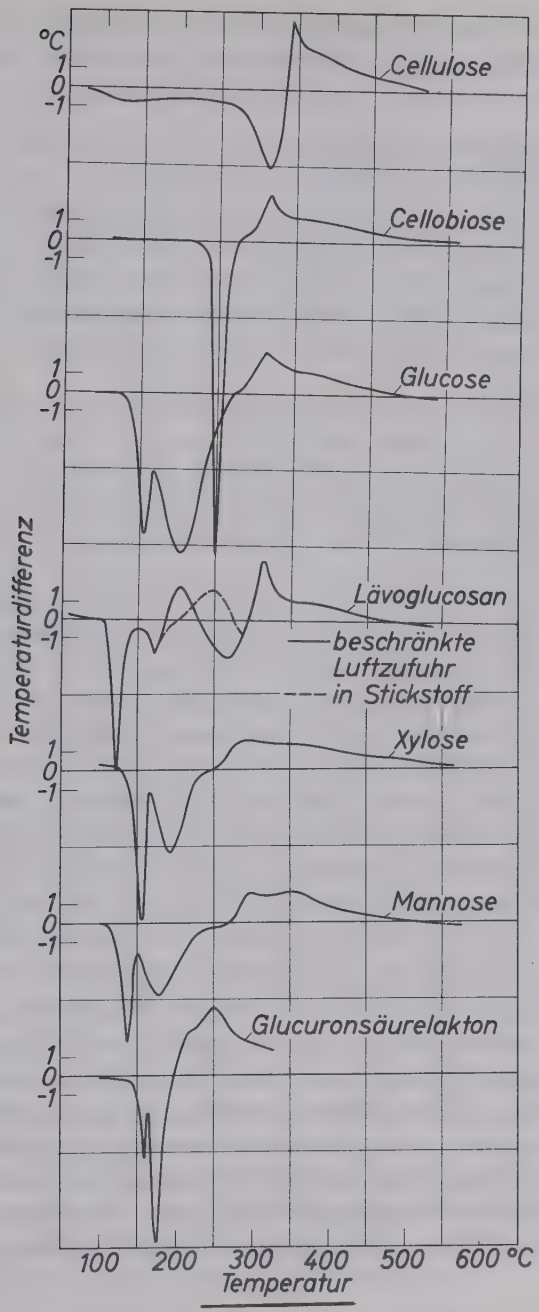


Bild 7: DTA-Kurven von Zuckern

und Glucuronsäurelakton. Der Energieumsatz ist z.T. größer als bei dem Schmelzvorgang. Welche Reaktionen sich dabei im einzelnen abspielen, wurde nicht näher untersucht.

	Schmelzpunkt °C	Schmelzvorg. i.DTA-Kurve °C		Abbauvorgänge (°C) endotherm		exotherm	
		Beg.	Max.	Beg.	Max.	Beg.	Max.
Cellobiose	225	221	249	-	-	286	316
Glucose	146-150	139	158	167	203	283	312
Mannose	132-133	111	139	150	179	261	297
Xylose	141-145	125	155	167	193	248	287
Glucuronsäurelakton	175-178	150	158/175	-	-	185	220/250
Lävoglucosan	178	106 159	123 177	215	267	184 294	203 312

Tabelle 5: DTA-Untersuchungen von Zuckern bei "beschränkter Luftzufuhr"

Wesentlich anders als die bisher genannten Zucker verhält sich Lävoglucosan, dem primären, thermischen Abbauprodukt der Cellulose. Es treten zwei exotherme "peaks" auf, die durch einen endotherm verlaufenden Vorgang voneinander getrennt sind. Die erste exotherme Reaktion beginnt kurz nach Beendigung des Schmelzvorgangs und erreicht ein Maximum bei 203°C. Da sich die Intensität des "peaks" auch dann nicht ändert, wenn die Erhitzung in Stickstoff erfolgt, handelt es sich offenbar nicht um einen Oxydationsvorgang. Nach Durchlaufen eines endothermen Minimums (267°C) setzt, ähnlich wie bei Cellulose, eine heftige exotherme Reaktion ein; die Temperatur im Reaktionsmaximum (312°C) gleicht derjenigen von Glucose und Cellobiose, ist aber um 30°C niedriger als bei Cellulose.

Unterhalb des Schmelzpunktes (F: 179-180°C) wird in der DTA-Kurve des Lävoglucosans ein weiterer, scharf ausgeprägter endothermer "peak" aufgezeichnet. Der Vorgang ist reversibel; beim Abkühlen tritt, allerdings etwas verzögert, eine entsprechende positive Wärmetönung auf. Auch bei mehrmaligem Abkühlen und Erwärmen bleibt die Lage und Intensität des "peaks" erhalten. Da außerdem keine Änderung des optischen Drehvermögens

festzustellen ist, erscheint es ausgeschlossen, daß der endotherme Vorgang auf einer chemischen Umsetzung oder der Abspaltung von Kristallwasser beruht.

Verfolgt man den Erhitzungsvorgang im Mikroskop bei polarisiertem Licht, so ergibt sich folgendes Bild: Zunächst erscheinen die Lävoglucosankristalle farbig, sind also optisch anisotrop. Die Interferenzfarben bleiben bis 112°C erhalten, verschwinden aber plötzlich, sobald diese Temperatur überschritten wird. Es ist deshalb anzunehmen, daß Lävoglucosan zwei enantiotrope Modifikationen besitzt, deren Umwandlungspunkt bei 112°C liegt.

Zusammenfassend läßt sich folgendes feststellen: Von allen untersuchten Polysacchariden besitzt Cellulose die größte thermische Beständigkeit, die Polyuronide,unter ihnen vor allem Alginsäure, sind am unbeständigsten. Im ersten Falle setzt ein stärkerer Abbau erst oberhalb 280-290°C ein, bei Alginsäure dagegen bereits ab 180°C. - Cellulose und Stärke unterscheiden sich dadurch von den anderen Polysacchariden, daß die thermische Zersetzung durch einen endothermen Vorgang eingeleitet wird.- Der thermische Abbau des Hemicelluloseanteils erstreckt sich offenbar über einen größeren Temperaturbereich. Während ein Teil der Holzpolyosen bereits bei niedrigen Temperaturen abgebaut wird, scheint ein anderer Teil thermisch wesentlich stabiler zu sein. Daß sich auch chemisch sehr ähnliche Stoffe bei einer Pyrolyse recht unterschiedlich verhalten können, zeigt ein Vergleich der verschiedenen DTA-Kurven. Polysaccharide mit α-glycosidischen Bindungen werden bei niedrigeren Temperaturen abgebaut als entsprechende Substanzen mit ß-glycosidischen Bindungen. Carboxylgruppen setzen die thermische Stabilität beträchtlich herab. Daneben macht sich auch ein Einfluß der übermolekularen Struktur bemerkbar; Polysaccharide, die einen hohen Anteil geordneter Bereiche aufweisen, wie z.B. Cellulose, sind offenbar beständiger als amorphe Stoffe. Über die Art der aufgezeichneten Reaktionen geben die DTA-Kurven im einzelnen keinen Aufschluß; durch Vergleich mit den in Stickstoff erhaltenen Thermogrammen läßt sich jedoch entscheiden, in welchem Fall ein Oxydationsvorgang vorliegt und in welchem Fall eine rein thermisch bedingte Umsetzung stattfindet.

3. DTA-Untersuchungen in strömendem Stickstoff

Die in strömendem Stickstoff aufgenommenen DTA-Kurven unterscheiden sich nur wenig von den Thermogrammen, die unter den Bedingungen einer "beschränkten Luftzufuhr" erhalten werden.

Abweichungen treten im allgemeinen nur im unteren Temperaturbereich, d.h. zwischen 200 und 250°C auf. Bei Buchen- und Fichtenholz verschwindet der erste exotherme "peak", wenn die Erhitzung in Stickstoff erfolgt; die thermische Zersetzung beginnt demnach erst bei höherer Temperatur (240°C statt 208°C). Der weitere Verlauf der DTA-Kurve ist dagegen unverändert. Das Gleiche gilt auch für Holocellulose, Hypobromit-Oxycellulose und Lignin, bei denen jeweils der erste exotherme "peak" entweder ganz fehlt oder zumindest an Intensität verloren hat, während die Lage und Intensität der übrigen "peaks" im wesentlichen erhalten geblieben ist.

Völlig unverändert sind die DTA-Kurven folgender Substanzen: Cellulose, "amorphe" Cellulose, Perjodatcellulose, Stärke, nicht entaschte Hemicellulose, Cellobiose und Glucose. Bei Lävoglucosan ist das vorher bei 215°C liegende exotherme Maximum gegen eine höhere Temperatur (246°C) verschoben, tritt im übrigen aber in gleicher Stärke auf. Von aschefreier Hemicellulose wurde kein Thermogramm aufgenommen.

Auch unter den Bedingungen einer "beschränkten Luftzufuhr" spielen demnach oxydative Abbauvorgänge nur eine untergeordnete Rolle und finden, wenn überhaupt, ausschließlich zu Beginn der Zersetzung statt; offenbar wird die im Reaktionsraum zunächst vorhandene Luft durch die entstehenden, gasförmigen Abbauprodukte schnell verdrängt.

4. DTA-Untersuchungen in strömender Luft

Um einen maximalen Oxydationseffekt zu erzielen, muß dafür Sorge getragen werden, daß auch im Innern der Prüfsubstanz ein ständiger Sauerstoffüberschuß vorhanden ist; andernfalls werden Kurven erhalten, die wenig aufschlußreich sind und

keine Aussagen über den Oxydationsverlauf zulassen. Die Bedingungen, unter denen bei der benutzten Versuchsapparatur obige Voraussetzung erfüllt war, sind im Abschnitt II,1 näher beschrieben.

Der oxydative Abbau verläuft bei allen untersuchten Substanzen unter starker Wärmeentwicklung und führt bei genügend langer Erhitzungsdauer bis zur vollständigen Verbrennung des Probematerials. Die Temperatur kann dabei gegenüber der Vergleichssubstanz um mehr als 20°C ansteigen. Die endo- und exothermen "peaks", die bei Erhitzung in Stickstoff oder bei "beschränkter Luftzufuhr" auftreten, werden z.T. durch Oxydationsvorgänge völlig überlagert, so daß sie nicht mehr oder nur an einem Wendepunkt im Kurvenverlauf zu erkennen sind; einige der "peaks" werden jedoch auch in Luft unverändert aufgezeichnet. Die Zersetzungstemperatur liegt im allgemeinen niedriger, als es bei einer Erhitzung in Stickstoff der Fall ist. Eine Vorstellung von den unterschiedlichen Wärmemengen, die einerseits unter oxydativen Bedingungen, andererseits in einem inerten Medium frei werden, vermittelt Bild 8.

Im einzelnen weisen die DTA-Kurven der untersuchten Substanzen folgende Besonderheiten auf (Bild 8 und 9, Tabelle 6).

In Luft beginnt der thermische Abbau von Buchen- und Fichtenholz bei etwa 200°C, also bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur als in Stickstoff (240°C). Die DTA-Kurven weisen jeweils zwei exotherme "peaks" und einen Wendepunkt auf; die Lage der Reaktionsmaxima ist annähernd die gleiche wie bei einem nicht-oxydativen Abbau. Es kann deshalb angenommen werden, daß auch in diesem Fall jedem der zwei "peaks" bzw. dem Wendepunkt eine bestimmte Holzkomponente zuzuordnen ist und die Holzsubstanz in der Reihenfolge Hemicellulose - Cellulose - Lignin abgebaut wird. Die einzelnen Vorgänge verlaufen mit wesentlich größerer Intensität als in Stickstoff; die stärkste Wärmeentwicklung setzt jedoch erst oberhalb 500°C ein, zu einem Zeitpunkt also, bei dem bereits weitgehende Verkohlung eingetreten ist.

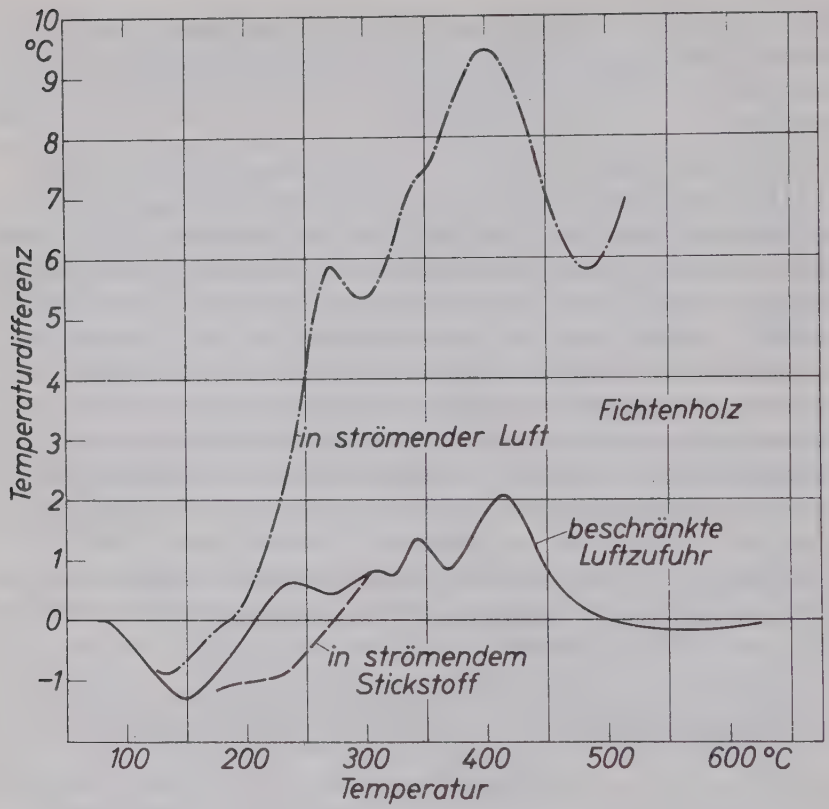


Bild 8: DTA-Kurven von Fichtenholz bei Erhitzung in Luft, Stickstoff und bei "beschränkter Luftzufuhr"

Bei Hollocellulose und Hemicellulose beginnt die pyrolytische Zersetzung in Luft bereits bei 180 - 190°C. Die Reaktion verläuft von Anfang an mit großer Heftigkeit und führt zu einem schnellen Temperaturanstieg in der Prüfsubstanz. Das Gleiche gilt auch für Hypobromit-Oxycellulose. Perjodatcellulose erweist sich dagegen, ebenso wie Baumwollcellulose und amorphe Cellulose, als relativ beständig. Bei den zuletzt genannten Substanzen findet ein stärkerer oxydativer Abbau erst oberhalb 290-320°C statt. Unterhalb dieser Temperatur unterscheidet sich die DTA-Kurve nur unwesentlich von den in Stickstoff

Nr.	Probematerial	Temperatur des Abbauvorganges (°C) exotherm			
		Beginn	Max.	Max.	Max.
1	Fichten-Holzmehl	195	270	348	402
2	Buchen-Holzmehl	200	282	340	390
5b	Fi-Holocellulose nicht entascht	180	-	349	-
6b	Bu-Holocellulose nicht entascht	190	283	360	436
7	Baumwoll-Cellulose				
a	entascht	320	-	342	452
b	"amorph"	295	-	350	-
8	Lignin(Fichte) +Kaolin 1:1	170	274	-	422
10	Bu-Hemicellulose nicht entascht	190	231/266	295	-
11	Buchen-Zellstoff				
a	nicht entascht	207	283	332	394
c	entascht	280	-	327	-
13	Oxycellulose				
a	Hypobromit	185	298	349	-
b	Perjodat-	310	-	-	433
16	Alginsäure	180	217	280	-
17	Pektin	198	231	321	405
18	Agar	215	246	279	-
19	Cellobiose	275	-	-	412
20	Glucose	23o	-	-	422
21	Mannose	227	-	-	-
22	Xylose	230	-	-	352
23	Glucuronsäurelakton	185	-	349	420
24	Lävoglucosan	190	229	283	391
25	Holzkohle	130	-	-	355
26	Cellulosekohle	130	-	-	433

Tabelle 6: DTA-Untersuchungen bei Erhitzung in strömender Luft

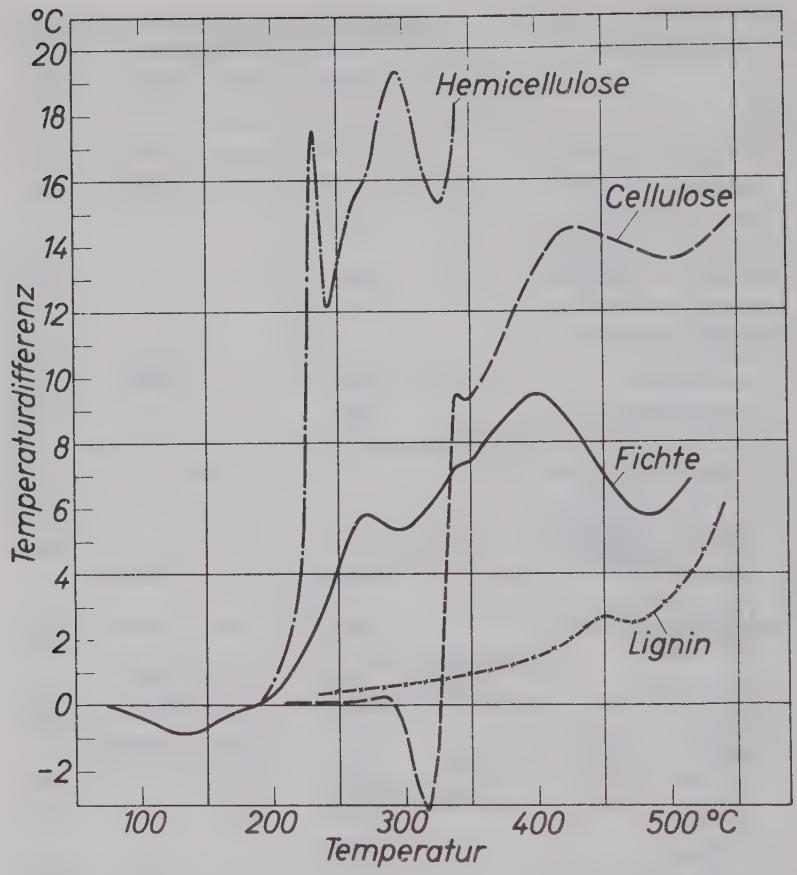


Bild 9: DTA-Kurven bei Erhitzung in Luft

erhaltenen Thermogrammen. Der für Cellulose typische, endotherme "peak" tritt auch weiterhin auf, ist in einigen Fällen jedoch etwas abgeschwächt.

Wie die Untersuchung der nicht-entaschten Zellstoffprobe zeigt, wirken anorganische Substanzen offenbar auf den Oxydationsvorgang katalytisch beschleunigend. Die exotherme Zersetzung beginnt in diesem Falle bereits bei 207°C gegenüber 280°C bei dem entaschten Material. Der Vorgang verläuft unter stärkerer Wärmeentwicklung und überlagert den endothermen Cellulose-"peak",

der kaum noch in Erscheinung tritt. Die gleiche Beobachtung wurde auch bei Untersuchung der mit Feuerschutzmitteln getränkten Celluloseproben gemacht; in einem späteren Abschnitt wird hierauf noch näher eingegangen.

Alginsäure und Pektin erweisen sich bei Erhitzung in Luft als wenig beständig und werden oberhalb 200°C sehr schnell abgebaut. Die Reaktion durchläuft bei 217°C (Alginsäure) bzw. 231°C (Pektin) ein Maximum; zu diesem Zeitpunkt sind die Substanzen schon weitgehend verkohlt. Auch Agar besitzt eine relativ niedrige Zersetzungstemperatur; die Wärmeentwicklung ist jedoch zunächst nur gering und setzt erst oberhalb 308°C mit größerer Intensität ein. Allerdings ist es sehr fraglich, ob in diesem Fall die DTA-Kurve ein richtiges Bild von dem Reaktionsverlauf vermittelt, da die Substanz sich beim Erhitzen stark aufbläht und eine einwandfreie Temperaturbestimmung nicht mehr gewährleistet ist.

Bei der Untersuchung mit Lignin ergibt sich die Schwierigkeit, daß die Substanz oberhalb 130°C schmilzt und in einen zähflüssigen Zustand übergeht. Damit ist die Luftzufuhr in das Probeinnere unterbunden und eine Oxydation nur noch an der Oberfläche der Schmelze möglich. Es wird in diesem Falle eine DTA-Kurve erhalten, die bis zu einer Temperatur von etwa 420°C verhältnismäßig flach verläuft und ein nicht sehr ausgeprägtes exothermes Maximum bei 449°C aufweist. Eine starke Wärmeentwicklung tritt erst oberhalb 475°C ein. Um zu erreichen, daß das Material auch nach dem Erweichen porös und genügend luftdurchlässig bleibt, wurde das Ligninpräparat mit der gleichen Menge Kaolin vermischt. In diesem Falle nimmt die DTA-Kurve einen wesentlich anderen Verlauf. Die Zersetzung beginnt bereits bei 170°C und schreitet unter starker Wärmeentwicklung bis zur vollständigen Verbrennung fort. Die Temperaturdifferenz zwischen Prüf- und Vergleichssubstanz nimmt dabei ständig und mit nahezu gleichbleibender Geschwindigkeit zu. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu der allgemeinen Ansicht, daß Lignin thermisch relativ beständig ist und erst oberhalb 400°C abgebaut wird. Andererseits konnten auch KEYLWERTH und

CHRISTOPH (18) feststellen, daß bei der DTA-Untersuchung eines Lignin-Kaolin-Gemisches ein exothermer Zersetzungsvorgang bereits bei niedriger Temperatur stattfindet.

Die Möglichkeit, daß Kaolin die Oxydation katalytisch beschleunigt, ist wenig wahrscheinlich. Jedenfalls konnte bei anderen Substanzen ein entsprechender Einfluß nicht beobachtet werden. Lignin scheint also,- vorausgesetzt, daß die Erhitzung in einem Überschuß von Luft erfolgt -,thermisch weniger widerstandsfähig zu sein, als man bisher angenommen hat. Allerdings bleiben einige Zweifel bestehen, ob die mit Dioxan-Lignin erhaltenen Ergebnisse ohne weiteres auf natives Lignin übertragen werden können.

Der exotherme Abbau der Zucker beginnt kurz nach Beendigung des Schmelzvorganges (Cellobiose, Glucuronsäure-Lakton) oder im Anschluß an den darauffolgenden endothermen Vorgang (Glucose, Mannose, Xylose). Bei Lävoglucosan tritt eine stärkere Wärmeentwicklung erst oberhalb 280°C ein; vorher verläuft die DTA-Kurve ähnlich wie unter den Bedingungen einer "beschränkten Luftzufuhr." Lävoglucosan ist demnach thermisch wesentlich stabiler als die anderen monomeren Zucker.

Bei allen untersuchten Substanzen führt die exotherme Zersetzung zu einer schnellen Verkohlung. Der Abbau des verbleibenden Rückstandes ist, vorausgesetzt, daß die Erhitzung in Gegenwart von Luft erfolgt, mit einer starken Wärmetönung verbunden. In Stickstoff dagegen findet nur anfangs eine geringe Wärmeentwicklung statt, die mit steigender Temperatur mehr und mehr abnimmt. In welch starkem Maße der Zersetzungsverlauf von der Art des umgebenden Mediums beeinflußt wird, zeigt die Untersuchung von Holz- und Cellulosekohle (Bild 10). Zur Herstellung der Cellulosekohle wurden gemahlene Linters in der DTA-Apparatur erhitzt; nach Erreichen des ersten exothermen Reaktionsmaximums (342°C) wurde die Aufheizung unterbrochen, das Material entnommen und erschöpfend extrahiert. Bei der Holzkohle handelte es sich um ein industriell hergestelltes Produkt.

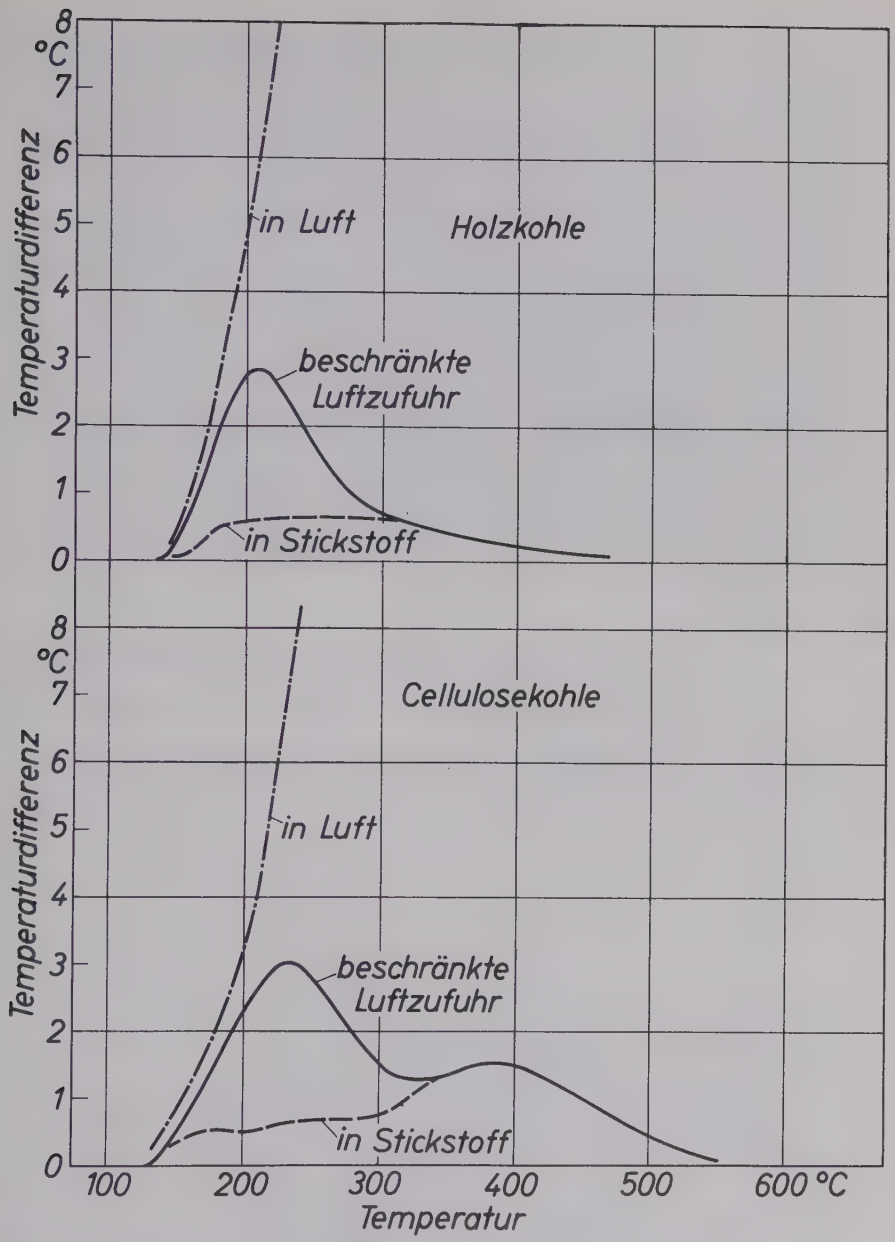


Bild 10: DTA-Kurven von Holz- und Cellulosekohle

Die in Stickstoff erhaltenen DTA-Kurven verlaufen sehr flach; eine merkliche Wärmeentwicklung ist nur bei Cellulosekohle festzustellen. Erfolgt die Erhitzung dagegen in strömender Luft, so findet ein heftig verlaufender exothermer Abbau statt. Die Temperatur des Zersetzungsbeginns liegt mit 130°C wesentlich niedriger als bei allen anderen bisher untersuchten Substanzen, die auch im ungünstigsten Falle erst oberhalb 170°C angegriffen werden. Dies steht in einem gewissen Widerspruch zu der praktischen Erfahrung, daß durch eine Kohleschicht die Entflammbarkeit eines Holzstückes herabgesetzt wird. Es muß deshalb angenommen werden, daß die Schutzwirkung überwiegend physikalischer Natur ist und nicht auf einer besonders großen thermischen Beständigkeit der Holzkohle beruht. Bemerkenswert ist, daß bereits unter den Bedingungen einer "beschränkten Luftzufuhr", d.h. in Gegenwart nur geringer Sauerstoffmengen, eine merkliche Oxydation der Kohle stattfindet.

III. Chemische Untersuchungen

Nachdem mittels der Differential-Thermoanalyse ein Überblick über den Verlauf der thermischen Zersetzung gewonnen worden war, wurde der Versuch unternommen, die Art der aufgezeichneten endo- und exothermen Vorgänge im einzelnen aufzuklären. Zur Untersuchung gelangte Buchenholzmehl und Cellulosepulver; die Erhitzung erfolgte in der DTA-Apparatur unter den gleichen Bedingungen wie bei Aufnahme der Thermogramme. Nach Erreichen einer bestimmten Temperatur wurde die Aufheizung unterbrochen, das Probematerial schnell abgekühlt und durch eine Reihe chemischer Analysen die eingetretenen stofflichen Veränderungen festgestellt. Insgesamt wurden bei 7 verschiedenen Temperaturen Proben entnommen; bei Buchenholz wurden die Versuche nur unter den Bedingungen einer "beschränkten Luftzufuhr" durchgeführt, bei Cellulose außerdem in strömender Luft und in strömendem Stickstoff.

1. Thermische Zersetzung von Buchenholz

Bei folgenden Temperaturen wurden Proben entnommen:

171, 206, 245, 274, 329, 361 und 455°C. Die Lage der Punkte in der DTA-Kurve ist aus Bild 11 zu ersehen. Im einzelnen wurde bestimmt:

1.) Gewichtsverlust
2.) Pentosangehalt
3.) Acetylgruppen
4.) Methoxylgruppen
5.) Äthanolisierbarkeit des Lignins.

Als Maß für die Äthanolysierbarkeit diente die Fleckengröße, die bei der papierchromatographischen Trennung für bestimmte Äthanolyseprodukte erhalten wurde. Eine genauere Bestimmung wurde nicht durchgeführt. Die angewandten Analysemethoden sind in Teil E näher beschrieben.

Die ersten zwei Proben (Punkt 1 und 2) wurden noch vor Einsetzen einer stärkeren exothermen Abbaureaktion entnommen (171°C

bzw. 206°C). In beiden Fällen ist der eingetretene Gewichtsverlust äußerst gering, auch der Gehalt an Methoxyl- und Acetylgruppen hat sich kaum verändert; etwas stärker abgenommen hat der Pentosangehalt, und zwar bis 171°C um rd. 8 %, bis 206°C um 20 % (Bild 11, Tabelle 7). Da die Ausbeute an den wesentlichsten Äthanolyseprodukten, soweit die papierchromatographischen Untersuchungen erkennen lassen, etwa gleichgeblieben ist, kann angenommen werden, daß weder ein Abbau noch eine Kondensation oder Polymerisation des Lignins stattgefunden hat. Als Hauptabbauprodukt der Äthanolyse wird α-Äthoxypropiovanillon und wahrscheinlich auch das entsprechende Syringylderivat erhalten. In größeren Mengen tritt auch Vanillin und Syringon auf.

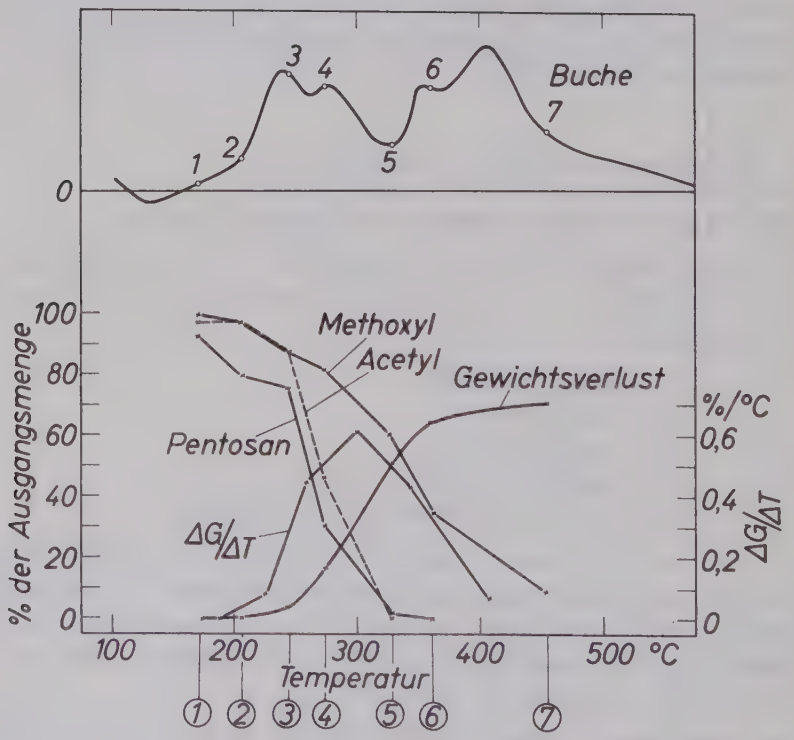


Bild 11: Thermische Zersetzung von Buchenholz

Der exotherme Vorgang zwischen Punkt 2 und Punkt 3 (245°C)ist von einer relativ geringen Änderung des Pentosan-, Acetyl- und Methoxylgehaltes begleitet. Auch der Gewichtsverlust ist mit 3,7% gering. Erst zwischen 245 und 275°C ist eine stärkere Abnahme des Pentosan- und des Acetylgehaltes festzustellen. In diesem Temperaturbereich werden 45% des Pentosans und 40 % der Acetylgruppen abgebaut bzw. abgespalten. Dies spricht für die bereits geäußerte Vermutung, daß der zweite exotherme "peak" der DTA-Kurve, in dessen Maximum Probe 4 entnommen wurde, die thermische Zersetzung der Hemicellulose anzeigt. Anscheinend findet bei dieser Temperatur auch eine Umwandlung des Lignins statt; bei einer Äthanolyse treten die typischen Abbauprodukte des Lignins jedenfalls nicht mehr auf. Da der Methoxylgehalt aber etwa gleichgeblieben ist, muß als Ursache eher eine Kondensation als eine thermische Zersetzung angenommen werden.

Zwischen Punkt 4 und 5 (329° C) erreicht die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes($\frac{\Delta G}{\Delta T}$) ihr Maximum; gleichzeitig werden die noch vorhandenen Acetylgruppen abgespalten und das Pentosan bis auf einen Rest von 1,3 % abgebaut. Der Methoxylgehalt sinkt um etwa 20 %. Da der Gesamtgewichtsverlust von Probe 5 mehr als die Hälfte der Ausgangsmenge ausmacht, kann nicht nur ein Abbau der Hemicellulosekomponente eingetreten sein. Bei späteren Versuchen wurde für Cellulose, die auf etwa die gleiche Temperatur erhitzt worden war, ein Gewichtsverlust von 57 % festgestellt; auf Holzsubstanz umgerechnet ergibt dies etwa 25 %.

Im weiteren Verlauf der Erhitzung wird auch der geringe Pentosanrest abgebaut; der Methoxylgehalt sinkt von 59 % bei 329°C auf 34 % bei 361°C (Punkt 6). Die letzte Probenahme erfolgte bei 455°C. Zu diesem Zeitpunkt ist das Material bereits weitgehend verkohlt, weist aber noch etwa 1/10 des ursprünglichen Methoxylgehalts auf.

Daß zwischen 245 und 274°C wahrscheinlich eine Umwandlung des Lignins stattfindet, ergab auch eine Untersuchung der Wasser- und Alkoholextrakte, die aus den Pyrolyserückständen erhalten wurden. In den Extrakten tritt eine größere Zahl von phenoli-

schen Substanzen auf, bei denen es sich zweifellos um thermische Abbauprodukte des Lignins handelt. Ihre Auftrennung erfolgte auf papierchromatograph. Wege; als Lösungsmittel wurde ein Gemisch von Xylol und Dimethylformamid (17:2), als Sprühreagenz Hydrazinsulfat und diazotiertes Benzidin verwandt.

Der Gehalt des Extraktes an phenolischen Substanzen hängt in starkem Maße von der jeweiligen Versuchstemperatur ab. Bei Probe 1 (171°C) ist er noch äußerst gering, nimmt bei Probe 2 (206°C) etwas zu und erreicht bei Probe 3 (245°C) ein ausgesprochenes Maximum. Im weiteren Verlauf der Erhitzung sinkt die Phenolmenge schnell ab; bereits bei Probe 4 (275°C) sind nur noch Spuren vorhanden; bei Probe 6 (455°C) lassen sich auch diese nicht mehr nachweisen. Offenbar ist das Lignin oberhalb 245°C thermisch relativ stabil. Die Abspaltung einzelner Ligninbausteine, die bei niedrigeren Temperaturen in gewissem Umfange stattfindet, ist dann weitgehend unterbunden. Bis etwa 245°C nimmt die Spaltungsgeschwindigkeit dagegen mit steigender Temperatur ständig zu.

An phenolischen Abbauprodukten kommen in den Extrakten hauptsächlich Vanillin und Syringaldehyd, sowie 2 Substanzen unbekannter Struktur vor. In den Papierchromatogrammen treten die beiden zuletzt genannten Substanzen **stets kurz oberhalb** Vanillin bzw. Syringaldehyd auf, unabhängig von der Art des Lösungsmittels. Bei Verwendung von Butyläther: Butanol: Wasser (3:1:5) wurden folgende R_f-Werte gemessen.

unbekannte Substanz I	0,63 - 0,65
Syringaldehyd	0,71 - 0,73
unbekannte Substanz II	0,80 - 0,82
Vanillin	0,84 - 0,86

Im UV-Licht geben Vanillin und Syringaldehyd eine veilchenfarbene, die beiden unbekannten Substanzen eine intensiv hellblaue Fluoreszenz. Nach Besprühen mit Hydrazinsulfat tritt im ersten Fall eine gelbe, im zweiten eine leuchtend orange-rote Färbung auf. Die UV-Spektren der beiden unbekannten Substanzen ähneln denjenigen von Vanillin bzw. von Syringaldehyd, mit dem Unterschied, daß die Absorptionsmaxima und -minima gegen größere

Punkt der DTA-Kurve	Temperatur °C	Gewichtsverlust %	Pentosan % bez. auf Rückstand	Pentosan % bez. auf Ausgangsmenge	$\frac{\Delta G}{\Delta T}$ %/°C	Acetyl % bez. auf Rückstand	Acetyl % bez. auf Ausgangsmenge	Methoxyl % bez. auf Rückstand	Methoxyl % bez. auf Ausgangsmenge
0	-	0	25,67	100,0	-	4,57	100,0	5,95	100,0
1	171	0,57	23,86	92,3	0,000	4,47	97,1	5,97	99,7
2	206	0,58	20,53	79,2	0,080	4,50	97,7	5,82	97,2
3	245	3,70	20,14	75,4	0,448	4,18	87,9	5,45	88,1
4	274	16,70	9,51	30,6	0,613	2,55	46,4	5,85	81,8
5	329	50,42	0,70	1,3	0,430	0	0	7,11	59,2
6	361	64,18	0	0	0,068	0	0	5,69	34,3
7	455	70,56	0	0	0	0	0	1,70	8,4

Tabelle 7. Thermische Zersetzung von Buchenholz.

Wellenlängen verschoben sind. Wahrscheinlich besitzt die eine Substanz Guajacyl-, die andere Syringylstruktur. Versuche, die Substanzen in kristalliner Form zu isolieren, schlugen fehl.

Soweit bekannt, ist die Bildung von Vanillin bei der thermischen Zersetzung von Holz bisher nur von KÜRSCHNER und von ROSSOW und NEUMANN (74, 78) beobachtet worden. Dies ist umso erstaunlicher, als sowohl von den genannten Forschern als auch bei den eigenen Versuchen eine relativ große Vanillinmenge erhalten wurde.

2. Thermische Zersetzung von Cellulose unter Atmosphärendruck

a) Allgemeines

Zur Herstellung von Celluloseproben verschiedenen Zersetzungsgrades wurde in gleicher Weise verfahren wie bei Buchenholz. Die Probenahme erfolgte an folgenden Punkten der DTA-Kurve:

Punkt 1 - kurz vor Beginn des endothermen Vorganges (257°C)
2 - am Anfang des endothermen Vorganges (278°C)
3 - zwischen Beginn und Maximum des endothermen Vorganges (292°C)
4 - im Maximum des endothermen Vorganges (309°C)
5 - in der Mitte des exothermen Vorganges (331°C)
6 - im Maximum des exothermen Vorgangs (342°C)
7 - bei 640°C.

Um den Einfluß des umgebenden Mediums auf den Zersetzungsverlauf zu prüfen, wurden Parallelversuche bei beschränkter Luftzufuhr, in strömendem Stickstoff und in strömender Luft durchgeführt. Im ersten Fall wurden von den Pyrolyserückständen die folgenden Werte bestimmt:

1. Gewichtsverlust
2. Hydrolyserückstand
3. restlicher Cellulosegehalt
4. Löslichkeit in 5%ig.NaOH
5. C/H-Gehalt
6. Verbrennungswärme
7. Carboxylgruppen
8. reduzierende Carbonylgruppen
9. Permanganatverbrauch
10. Löslichkeit in Wasser u.Alkohol

11. Lävoglucosan- und Glucosegehalt des Wasserextraktes

Bei den Versuchen in Luft und Stickstoff wurde außer dem Gewichtsverlust nur der Gehalt an Carboxyl- und Carbonylgruppen bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind in Bild 12 graphisch dargestellt, die dazugehörigen numerischen Werte in Tabelle 8 und 9 aufgeführt.

Da die Pyrolyserückstände, vor allem bei höherem Verkohlungsgrad, einer chemischen Analyse nur schwer zugänglich sind, wurden ergänzend die IR-Spektrogramme der einzelnen Proben aufgenommen. Um auch Änderungen der übermolekularen Cellulosestruktur zu erfassen, wurden außerdem röntgenspektrographische Untersuchungen durchgeführt.

Zu den angewandten Analysemethoden ist folgendes zu bemerken: Der beim Erhitzen eintretende Gewichtsverlust stellt kein geeignetes Maß dar, um den Zersetzungsgrad der untersuchten Substanz zu bestimmen, da hierbei nur derjenige Teil der Abbauvorgänge erfaßt wird, der zur Bildung flüchtiger Spaltprodukte führt; so kann das Probematerial bereits weitgehend abgebaut sein, ohne daß ein entsprechender Gewichtsverlust festzustellen ist. Trotzdem wird letzterer häufig zur Kennzeichnung des Pyrolyseverlaufs herangezogen, da seine Bestimmung besonders einfach und schnell durchzuführen ist. Alle auf dem Gewichtsverlust basierenden Angaben über Abbaugeschwindigkeit, Aktivierungsenergie usw. besitzen deshalb nur beschränkten Wert. Um den wahren Zersetzungsgrad zu erhalten, ist es erforderlich, die jeweilige Restmenge an noch nicht abgebauter Substanz zu ermitteln. Bei Cellulose ist dies nur durch eine Totalhydrolyse und anschließende Bestimmung der in dem Hydrolysat vorhandenen Glucosemenge möglich. Die Isolierung und Bestimmung der Glucose erfolgt dabei am zweckmäßigsten mittels quantitativer Papierchromatographie.

Die Löslichkeit in Alkali ist eine für Cellulose wichtige Kenngröße, die als Maß für den Gehalt an niedermolekularen Bestandteilen dient. Für die Untersuchung der Erhitzungsprodukte hat sie nur beschränkten Wert, da in diesem Fall damit zu rechnen

ist, daß außer dem kurzkettigen Celluloseanteil auch größere Mengen der entstandenen Abbauprodukte gelöst werden. Eine hohe Alkalilöslichkeit braucht deshalb nicht gleichbedeutend mit einem niedrigen Polymerisationsgrad der Cellulose zu sein; eine Abnahme der Alkalilöslichkeit, wie sie bei den schwächer erhitzten Proben zu beobachten war, läßt dagegen auf eine Änderung der übermolekularen Cellulosestruktur schließen. - In vorliegender Arbeit wurde anstelle der meist üblichen 17,5 bzw. 10 %igen Natronlauge eine nur 5 %ige Lösung verwandt, da sich bei Vorversuchen gezeigt hatte, daß bei höherer Alkalikonzentration das feinkörnige Cellulosepulver sehr stark quillt und sich kaum noch filtrieren läßt.

Zur Bestimmung des Gehalts an Carboxyl- und reduzierenden Carbonylgruppen wurden zwei Methoden gewählt, die trotz der geringen, zur Verfügung stehenden Substanzmengen noch meßbare Werte ergaben. Als am besten geeignet erschien die Methylenblau-Methode nach WEBER (114) und die Formazah-Methode nach SZABOLCS (115). Die maximale Einwaage betrug im ersten Fall 250 mg, im zweiten 50 mg. Die Befürchtung, daß von den stärker verkohlten Proben größere Mengen Methylenblau rein adsorptiv gebunden werden, erwies sich als unbegründet. - Die Formazan-Methode beruht darauf, daß durch Reduktion von 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid ein roter Farbstoff, das Triphenylformazan, entsteht, dessen Menge kolorimetrisch bestimmt wird; es werden auf diese Weise nur die reduzierenden Carbonylgruppen erfaßt.

Die Permanganatoxydation wurde unter Bedingungen (116) durchgeführt, bei denen weder Cellulose noch Glucose in stärkerem Umfang angegriffen werden; in beiden Fällen beträgt der $KMnO_4$-Verbrauch nicht mehr als, 0,05 mval/g. Da er bei den Erhitzungsprodukten der Cellulose z.T. wesentlich höher liegt, muß angenommen werden, daß im Verlauf der thermischen Zersetzung eine größere Anzahl leicht oxydierbarer Gruppen entstehen. Über die Art dieser Gruppen läßt sich im einzelnen keine Aussagen machen. Jedoch liegt die Vermutung nahe, daß die leichtere Oxydierbarkeit zumindest teilweise auf das Vorhandensein von Doppelbindungen zurückzuführen ist.

Der Gehalt an wasser- und alkohollöslichen Bestandteilen, den die einzelnen Erhitzungsprodukte aufweisen, ist mehr oder weniger zufallsbedingt, da der größte Teil des sich bildenden "Celluloseteers" von den entweichenden, gasförmigen Abbauprodukten mitgerissen wird oder bei den angewandten, hohen Temperaturen selber flüchtig ist; weitergehende Schlüsse auf den Zersetzungsverlauf lassen sich daraus nicht ziehen. Von gewissem Interesse ist lediglich der prozentuale Anteil der Extrakte an Lävoglucosan und Glucose.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Tabletten aufgenommen, die auf 1,2 g KBr 3 mg des feingemahlenen Probematerials enthielten. Die Korngröße der einzelnen Partikel lag zwischen 1 und 2 µ ; die Registrierdauer betrug 0,75 min/µ.

Für die röntgenspektrographischen Untersuchungen wurde ein Feinstruktur-Röntgenapparat mit Zählrohr-Goniometer und selbsttätiger Registrierung benutzt. Die Arbeitsbedingungen waren folgende:

Cu K_α -Strahlung, monochromatisiert mit Hilfe von Ni-Filtern

Röhrenspannung	45 kV
Röhrenstrom	18 mA
Winkelgeschwindigkeit	1°/min
Schreibervorschub	10 mm/min
Meßbereich	1-1000 Imp./sec.

Eine quantitative Auswertung der erhaltenen Spektren wurde nicht durchgeführt.

Die einzelnen Analysemethoden sind im Teil E näher beschrieben.

b) Versuchsergebnisse

α) Erhitzung bei "beschränkter Luftzufuhr"

Bis 257°C (Punkt 1) ist nur ein geringfügiger Abbau eingetreten; von der ursprünglich vorhandenen Cellulosemenge lassen sich noch rd. 97 % nachweisen (Bild 12, Tabelle 8). Die Zahl der Carboxyl- und Carbonylgruppen hat sich etwas erhöht, der Permanganatverbrauch merklich zugenommen. Entgegen der Erwartung ist die Alkalilöslichkeit geringer als bei nicht-erhitzter

Cellulose; wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, daß beim Erhitzen zusätzliche Wasserstoffbrücken entstehen und der Ordnungsgrad der Cellulose dadurch vergrößert wird. - Die Verbrennungswärme hat etwas abgenommen, obwohl der C-Gehalt um rd. 1,3 % angestiegen ist. - Die IR- und Röntgenspektren sind unverändert (Bild 13 und 14).

Zu Beginn des endothermen Abbauvorgangs (278°C, Punkt 2) sind noch etwa 89 % der Cellulose vorhanden. Stärker zugenommen hat der Gehalt an Carboxylgruppen, während die Zahl der Carbonylgruppen nur wenig angestiegen ist. Die Verbrennungswärme erreicht bei dieser Temperatur ein Minimum; der C/H-Gehalt ist dagegen annähernd gleichgeblieben. Auch in den IR- und Röntgenspektren ist gegenüber Probe 1 keine wesentliche Änderung eingetreten.

Oberhalb 278° C nimmt die Abbaugeschwindigkeit schnell zu. Im tiefsten Punkt des endothermen "peaks" (309°C, Probe 4) sind bereits 66 % der Cellulose abgebaut. Carboxylgehalt, Permanganatverbrauch und Alkalilöslichkeit erreichen bei dieser Temperatur ein Maximum; die beiden ersten Werte liegen um mehr als eine Zehnerpotenz, die Alkalilöslichkeit um etwa das Anderthalbfache höher als bei dem Ausgangsmaterial, Eine stärkere Verkohlung ist noch nicht eingetreten; die Elementaranalyse ergibt 49,59 % C und 5,85 % H gegenüber 44,01 % bzw. 6,40 % bei Probe 1. Dem höheren C-Gehalt entspricht eine um etwa 10 % größere Verbrennungswärme. In den IR-Spektren tritt die C=O-Bande (5,8μ)zum ersten Male bei der auf 292°C erhitzten Probe 3 in Erscheinung; ihre Intensität ist jedoch nur gering und nimmt auch bis 309°C nur wenig zu. Größere Unterschiede weisen die Röntgenspektren auf. Die Intensität der Interferenzen nimmt oberhalb 278°C schnell ab, jedoch ist das typische Cellulose-Spektrum auch bei 309°C noch vorhanden, wenn auch stark geschwächt.

Im Verlauf der nachfolgenden exothermen Reaktion wird die Cellulose restlos abgebaut. Bereits bei 331°C (Probe 5) sind nur noch 1,3 % der Ausgangsmenge nachweisbar; in dem Röntgenspektrum treten keinerlei Interferenzen mehr auf. Der C-Gehalt ist auf 62,53 % angestiegen, der H-Gehalt auf 4,48 % abgesunken.

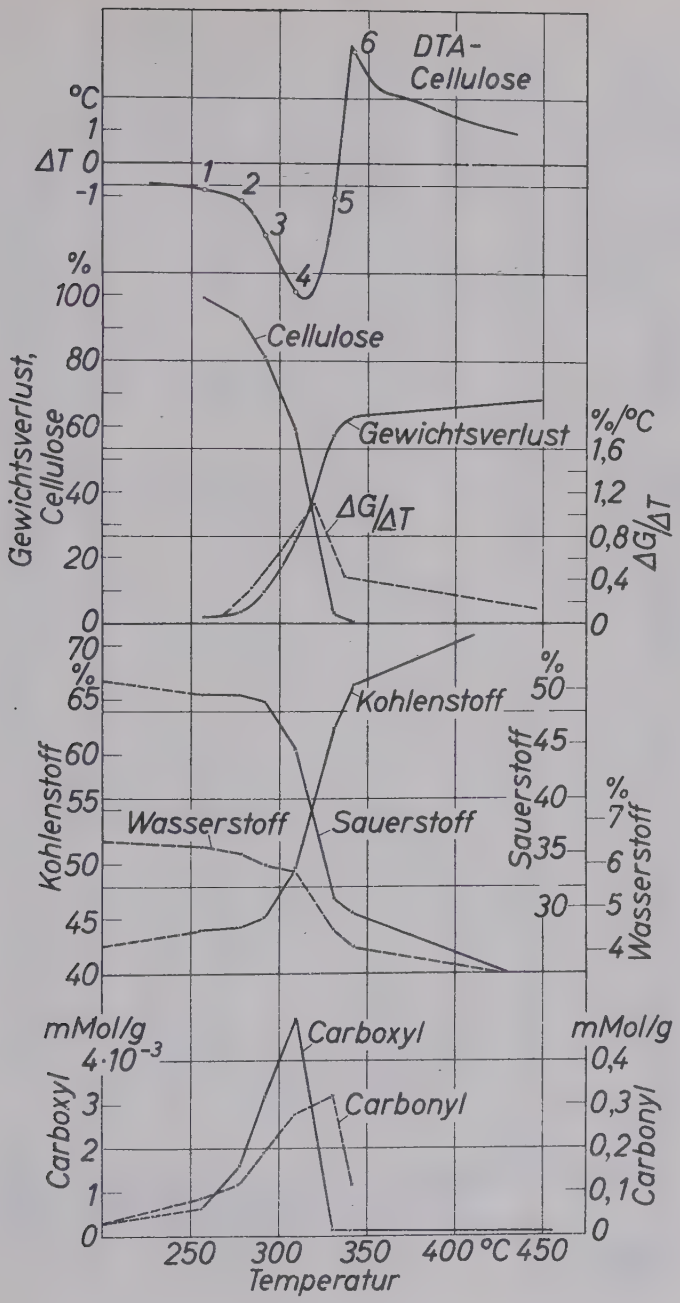


Bild 12: Thermische Zersetzung von Cellulose bei "beschränkter Luftzufuhr"

Punkt der DTA-Kurve	Temp. °C	Gew.-Verl. %	Verbr.-Wärme cal/g	Elementar-Analyse C %	H %	Carboxyl-Gruppen µMol/g	Carbonyl-Gruppen mMol/g	Löslk. in 5%NaOH %	Hydrolyse-Rückstand %	Cellulose-Gehalt %bez.auf Rück-stand	Ausg. meng.	$KMnO_4$-Verbr. mval/g
0	-	0	4141	42,66	6,53	2,7	0,034	4,7	0	100,0	100,0	0,05
1	257	1,82	4083	44,01	6,40	6,5	0,087	3,4	0,28	99,0	97,2	0,30
2	278	3,65	4001	44,25	6,25	16,0	0,119	4,7	1,57	92,8	89,3	0,84
3	292	9,96	4154	45,10	5,98	32,0	0,190	5,6	8,82	81,3	73,2	1,68
4	309	25,16	4532	49,59	5,85	49,8	0,276	7,4	29,7	59,3	44,3	2,64
5	331	57,31	5578	62,53	4,48	1,4	0,318	4,2	90,9	3,0	1,3	2,43
6	342	62,96	5888	66,35	4,12	1,2	0,115	0,9	97,2	0,3	0,1	1,65
7	640	77,48	n. best.	86,57	2,04	0,2	0	n. best.	97,5	0	0	0,26

Tabelle 8 . Thermische Zersetzung von Cellulose bei "beschränkter Luftzufuhr" .

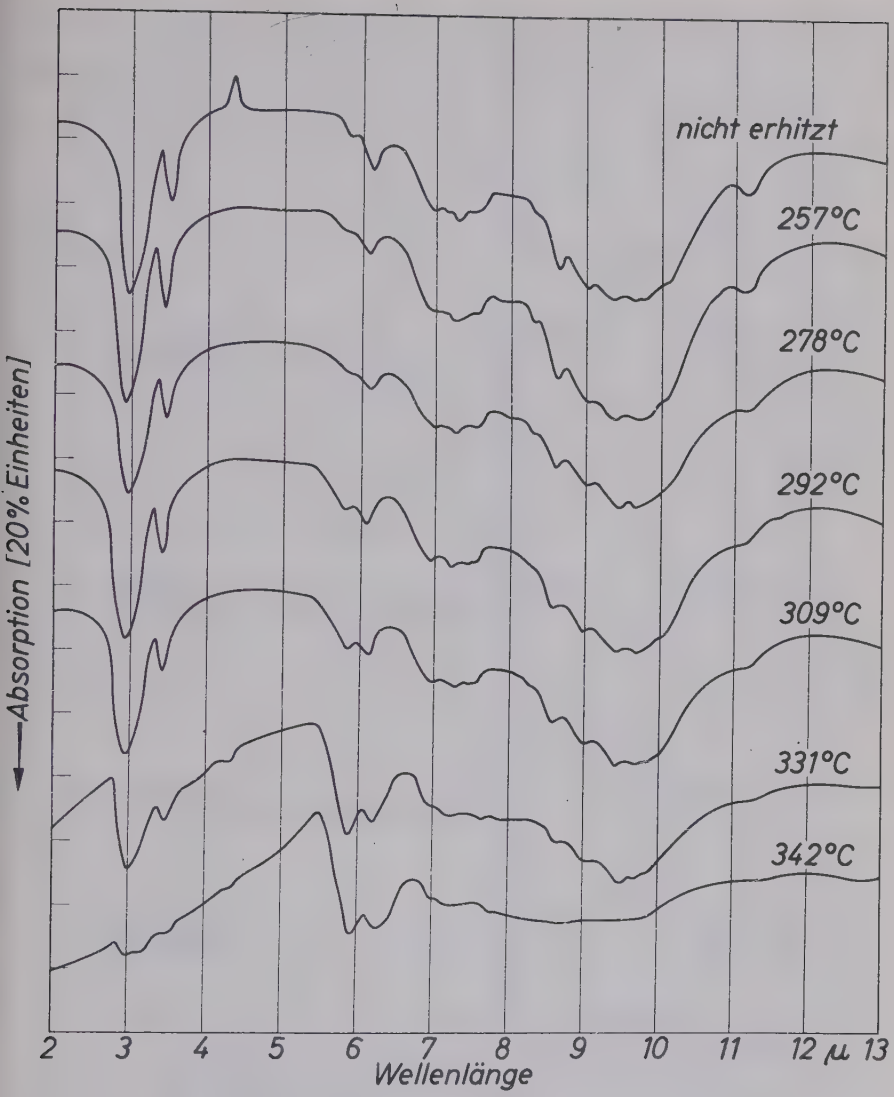


Bild 13: IR-Spektren von Cellulose nach Erhitzung auf verschiedene Temperaturen ("beschränkte Luftzufuhr")

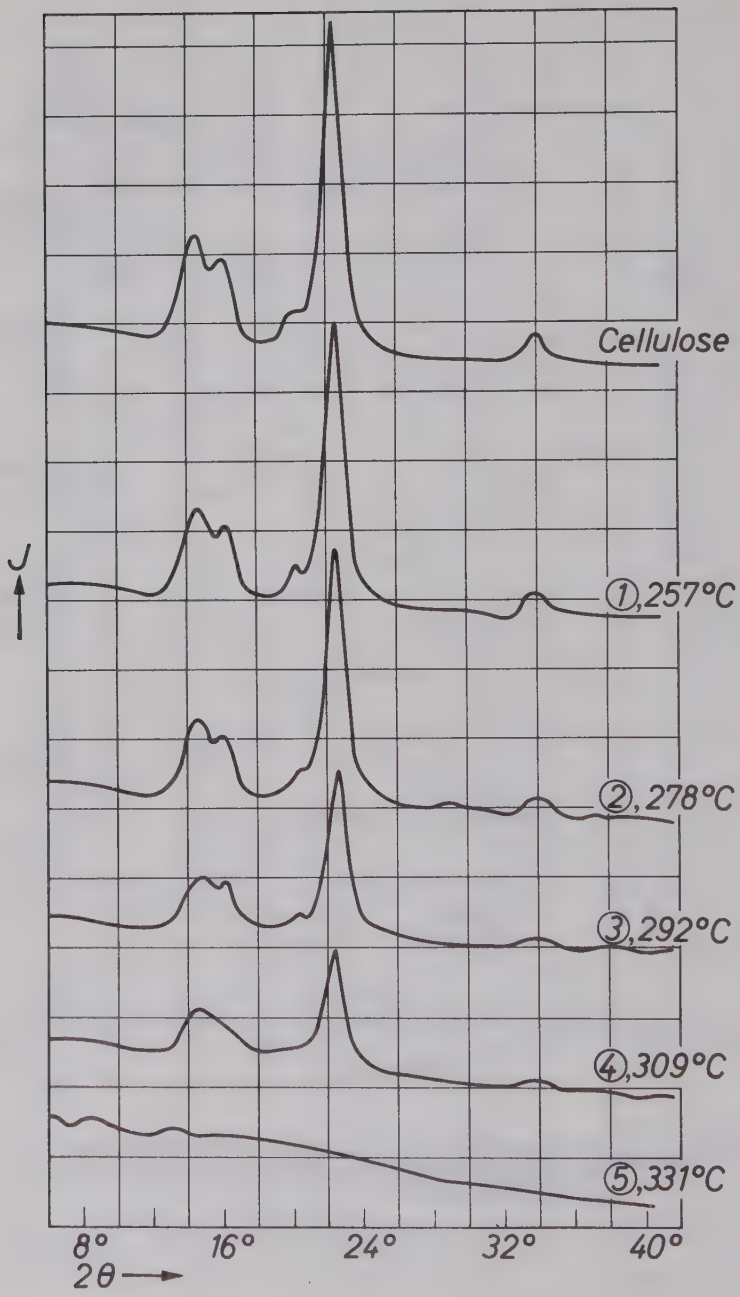


Bild 14: Röntgenspektren von Cellulose nach Erhitzung auf verschiedene Temperaturen ("beschränkte Luftzufuhr")

Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Carboxylgruppen bis auf einen kleinen Rest abgespalten worden sind; die Zahl der reduzierenden Carbonylgruppen hat dagegen noch zugenommen. In dem IR-Spektrum fällt besonders die starke Intensität der C=O-Bande auf, die um ein Mehrfaches größer ist als bei Probe 4. Dagegen hat die Intensität der OH-Banden (2,9µ und 9-10µ) und der aliphatischen CH-Bande (3,4µ - 3,5µ) weiter abgenommen. Völlig verschwunden sind die CH-Deformationsbanden bei 7,0µ und 11,2 µ , die allerdings von Anfang an nur wenig ausgeprägt sind. Die bei 6,1µ - 6,2µ auftretende Bande, deren Intensität ab 292°C ständig zunimmt, läßt auf die Anwesenheit von C=C-Doppelbindungen schließen. Daß auch das Spektrum von nicht-erhitzter Cellulose bei gleicher Wellenlänge eine Bande aufweist, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Probematerial trotz längerer Trocknung noch geringe Mengen sorptiv gebundenes Wasser enthielt (117).

Das IR-Spektrum der Probe 6 (342°C) besitzt kaum noch eine Ähnlichkeit mit dem ursprünglichen Cellulosespektrum; außer der C=O- und der C=C-Bande treten keine weiteren Banden auf. Die Intensität der C=O-Bande ist etwa gleich groß wie bei Probe 5, obwohl sich die Zahl der reduzierenden Carbonylgruppen auf 1/3 verringert hat; offenbar entstehen im Verlauf der thermischen Zersetzung, vor allem bei höheren Temperaturen, auch größere Mengen nicht-reduzierender Carbonylgruppen. Der Permanganatverbrauch ist bei 342°C (Probe 6) noch relativ hoch und selbst bei 640°C (Probe 7) noch meßbar. Zu diesem Zeitpunkt beträgt der C-Gehalt 86,57 %, der H-Gehalt 2,04 %; reduzierende Carbonylgruppen lassen sich nicht mehr nachweisen, Carboxylgruppen nur noch in Spuren. Insgesamt sind 77 % des Ausgangsmaterials als flüchtige Abbauprodukte abgespalten worden; die Hydrolysierbarkeit des Pyrolyserückstandes ist bereits bei 342°C sehr gering. Die Verbrennungswärme steigt, wie zu erwarten, mit zunehmender Inkohlung ständig an.

Aus der Menge des Wasser- und Alkoholextraktes lassen sich, wie bereits erwähnt, keine Schlüsse auf den Verlauf der thermischen Zersetzung ziehen. Interessant ist jedoch, daß von den wasserlöslichen Bestandteilen bis zu 33 % aus Lävoglucosan

bestehen (Tabelle 9).

Versuchs-temperat.	H_2O-Extrakt	Lävoglucosan (im Wasserextrakt)	Glucose	Äthanol-Extr. (nach H_2O-Extrakt)	Äther-extrakt
°C	%	%	%	%	%
257	2,11	16,5	1,1	0,11	-
278	3,52	21,2	0,6	0,13	-
292	5,57	20,5	1,5	0,24	-
309	6,23	31,0	1,3	0,42	-
331	0,46	32,7	2,7	1,48	1,14
342	0,24	0	-	0,61	1,34

Tabelle 9: Wasser- und Alkohol-Extrakt der Pyrolyserückstände von Cellulose

Bei niedrigeren Temperaturen beträgt der Lävoglucosangehalt 16 - 20 %, nimmt zwischen 292 und 309°C um 10 % zu, bleibt bei 331° C konstant, sinkt oberhalb dieser Temperatur aber schnell auf 0 ab. Die stärkste Lävoglucosanentwicklung findet offenbar zwischen 292 und 331°C, d.h. im Verlaufe der endothermen und zu Beginn der exothermen Reaktion statt. Die Glucosemenge ist bei allen Temperaturen nur gering. Der Äthoanolextrakt erreicht ein Maximum bei 331°C und ist bei dieser Temperatur wesentlich höher als der Wasserextrakt. Phenolische Substanzen treten nur in Spuren auf.

Die verschiedenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:
Bis etwa 260°C ist die Abbaugeschwindigkeit nur gering, nimmt aber dann mit steigender Temperatur schnell zu. Die Zersetzung verläuft zunächst endotherm. Eine stärkere Verkohlung beginnt erst am Ende des endothermen Vorgangs; zu diesem Zeitpunkt sind bereits 50 % der Cellulose abgebaut. Der Carboxylgehalt erreicht bei dieser Temperatur ein Maximum, während die Zahl der reduzierenden Carbonylgruppen noch weiter zunimmt. Die restliche Cellulose wird im Verlauf der nachfolgenden exothermen Reaktion sehr schnell abgebaut; bereits bei 331°C sind nur noch wenige Prozent nachweisbar. Es verbleibt ein kohleartiger Rückstand, dessen C-Gehalt bei weiterer Erhitzung langsam ansteigt.

ß) Erhitzung in Stickstoff und in Luft

Zwei weitere Versuchsreihen wurden in strömendem Stickstoff bzw. in strömender Luft durchgeführt. Die Proben wurden bei den gleichen Temperaturen entnommen wie bei den vorstehend beschriebenen Untersuchungen. Von den erhaltenen Pyrolyserückständen wurde der Gewichtsverlust, sowie der Gehalt an Carboxyl-und reduzierenden Carbonylgruppen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Bei Erhitzung in Stickstoff werden für den Gewichtsverlust und den Carboxylgehalt im allgemeinen niedrigere Werte gemssen als in Luft, jedoch ist der Unterschied geringer,als man erwarten könnte; möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß die zunächst gebildeten Glucuronsäure- oder Gluconsäuregruppen in Anwesenheit von Sauerstoff leicht weiter oxydiert und abgespalten werden. Für diese Annahme spricht die bereits früher gemachte Beobachtung, daß Oxycellulose beim Erhitzen im Luftstrom wesentlich weniger beständig ist als unveränderte Cellulose. Wie die Untersuchungen zeigen, finden auch in einem inerten Medium Oxydationsvorgänge statt.

Bei beschränkter Luftzufuhr ist der Anstieg des Carboxylgehaltes anfangs etwa gleich groß wie in Luft; erst bei Probe 4 (309°C), nachdem offenbar die im Reaktionsraum vorhandene Luft verdrängt ist, wird ein niedrigerer Wert erhalten. Bei allen drei Versuchsreihen fällt der Carboxylgehalt zwischen 309°C und 331°C steil ab, während das Maximum des Carbonylgehaltes erst bei 331°C erreicht ist. Bei dieser Temperatur weist die in Luft erhitzte Probe den kleinsten, die in Stickstoff erhitzte Probe den größten Wert auf. Unterhalb 309°C dagegen werden für den Carbonylgehalt sowohl in Luft als auch in Stickstoff annähernd die gleichen Werte erhalten; sie liegen z.T. wesentlich tiefer als im Falle einer beschränkten Luftzufuhr. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden.

Deutlicher macht sich die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes bemerkbar, wenn die Erhitzung über längere Zeiten ausgedehnt wird. Um eine vollständige Verkohlung zu vermeiden, darf in diesem Falle die Versuchstemperatur, die zweckmäßiger-

Temperatur (°C):	–	257	278	292	309	331	342
	1.) Gewichtsverlust (%)						
a) beschränkte Luftzufuhr	0	1,82	3,65	9,96	25,16	57,31	62,96
b) in strömendem Stickstoff	0	0,65	1,59	5,07	19,62	54,13	60,81
c) in strömender Luft	0	1,09	3,49	8,73	30,17	61,84	64,73
	2.) Carboxyl-Gruppen (mMol/g.10^{-3})						
a) beschränkte Luftzufuhr	2,73	6,5	16,0	32,0	49,8	1,4	1,2
b) in strömendem Stickstoff	2,7	4,8	12,6	23,8	50,1	4,1	1,9
c) in strömender Luft	2,7	7,8	15,8	31,9	86,0	1,3	1,2
	3.) Carbonyl-Gruppen (mMol/g)						
a) beschränkte Luftzufuhr	0,034	0,087	0,119	0,190	0,276	0,318	0,115
b) in strömendem Stickstoff	0,034	0,043	0,066	0,102	0,200	0,351	0,186
c) in strömender Luft	0,034	0,065	0,067	0,107	0,167	0,308	0,121

Tabelle 10. Gewichtsverlust und Gehalt an Carboxyl- und reduzierenden Carbonylgruppen bei der thermischen Zersetzung von Cellulose.

weise konstant gehalten wird, nicht zu hoch gewählt werden.

Bei den in dieser Richtung durchgeführten Versuchen wurde eine besondere Apparatur verwandt, die aus einem unten geschlossenen Glasrohr von etwa 30 mm Durchmesser bestand, in das seitlich über eine Schliffverbindung ein Glasstab eingeführt werden konnte. Der Glasstab war an einem Ende verbreitert und in einer Schliffhülse beweglich gelagert. Am oberen Ende war das Reaktionsgefäß durch einen Schliffstopfen abgeschlossen, in den Glasrohre eingeschmolzen waren. Die Erhitzung erfolgte in einem Salzbad, dessen Temperatur über einen Kontaktthermometer konstant gehalten wurde. In den meisten Fällen betrug die Temperatur 250°C, bei einigen Versuchen 260 und 270°C; die Erhitzungsdauer lag zwischen 1/2 und 8 Stunden. Die Versuche wurden sowohl in strömendem Stickstoff als auch in strömender Luft durchgeführt. Als Probematerial diente Cellulosefolie (Cellophan) von 0,01 mm Dicke.

Nachdem das Salzbad zusammen mit dem Reaktionsgefäß auf die gewünschte Temperatur gebracht worden war, wurde ein Stück der Cellulosefolie auf die Verbreiterung des Glasstabes gelegt und Luft bzw. sauerstoffreier Stickstoff eingeleitet. Nach 10 Minuten wurde durch Drehung des Glasstabes der Weg in den unteren heißen Teil des Reaktionsgefäßes freigegeben und der Gasstrom etwas gedrosselt. Dabei ergab sich die Schwierigkeit, daß sich die Folie beim Erhitzen zusammenrollte und, vor allem nach längerer Versuchsdauer, so brüchig wurde, daß sie ohne Beschädigung nicht geglättet werden konnte und somit für die beabsichtigten IR-spektrographischen Untersuchungen unbrauchbar war. Um ein Einrollen zu verhindern, wurde deshalb die Folie lose zwischen zwei Metallringe gespannt, die so bemessen waren, daß sie für die IR-Untersuchungen in einen vorhandenen Probehalter eingesetzt werden konnten. Chemische Analysen wurden nicht durchgeführt.

C=O-Gruppen

In Luft tritt bereits nach relativ kurzer Zeit die für die C=O-Gruppen typische Absorptionsbande auf; ihre Intensität

nimmt bis zu einer gewissen Grenze mit der Erhitzungsdauer zu (Bild 15a). Bei einer Versuchstemperatur von 250°C wird das Maximum nach etwa 2 Stunden erreicht. In Stickstoff dagegen verläuft die Oxydation nur sehr langsam (Bild 15b). Nach 2 Stunden bei 250°C ist die CO-Bande noch kaum ausgebildet und erst nach 8 Stunden erreicht die Intensität etwa den gleichen Wert wie in Luft bereits nach einer Stunde. Mit steigender Temperatur nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit zwar zu, liegt aber auch bei 270°C noch wesentlich niedriger als in Luft bei 250°C (Bild 16).

C=C-Doppelbindungen

Das Auftreten einer Absorptionsbande bei 6,1 µ weist auf die Anwesenheit von C=C-Doppelbindungen hin. Zu Beginn der Erhitzung ist die Bande weniger ausgeprägt und tritt erst mit zunehmender Zersetzung stärker in Erscheinung. Die Absorptionsintensität läßt sich nur schwer abschätzen, da die C=C-Bande teilweise durch die benachbarte C=O-Bande überlagert wird. Es kann auf Grund der IR-Spektren jedoch angenommen werden, daß die Bildung der Doppelbindungen in Luft schneller erfolgt als in Stickstoff. Daß auch bei der nicht erhitzten Probe eine Absorptionsbande bei 6,1 µ auftritt, beruht, wie bereits früher erwähnt, auf der Anwesenheit von Sorptionswasser.

OH-Gruppen

In Stickstoff hat auch nach 8-stündiger Erhitzung auf 250°C oder 2-stündiger Erhitzung auf 270°C die Intensität der OH-Banden nur wenig abgenommen. In Luft ist die Abbaugeschwindigkeit zwar größer, bleibt aber ebenfalls relativ gering, solange die Temperatur 260°C nicht übersteigt. Erst bei 270°C tritt eine schnelle Zerstörung der Cellulose ein. Nach 2 Stunden sind die charakteristischen OH-Banden so weit abgeflacht, daß kaum noch eine Ähnlichkeit mit dem ursprünglichen Cellulosespektrum besteht.

Weitere Banden treten bei 3,4 µ , 7 µ , 8,6 µ und 11,2 µ auf, von denen FORZIATI und ROWEN (118) annehmen, daß sie folgenden Gruppen zuzuordnen sind:

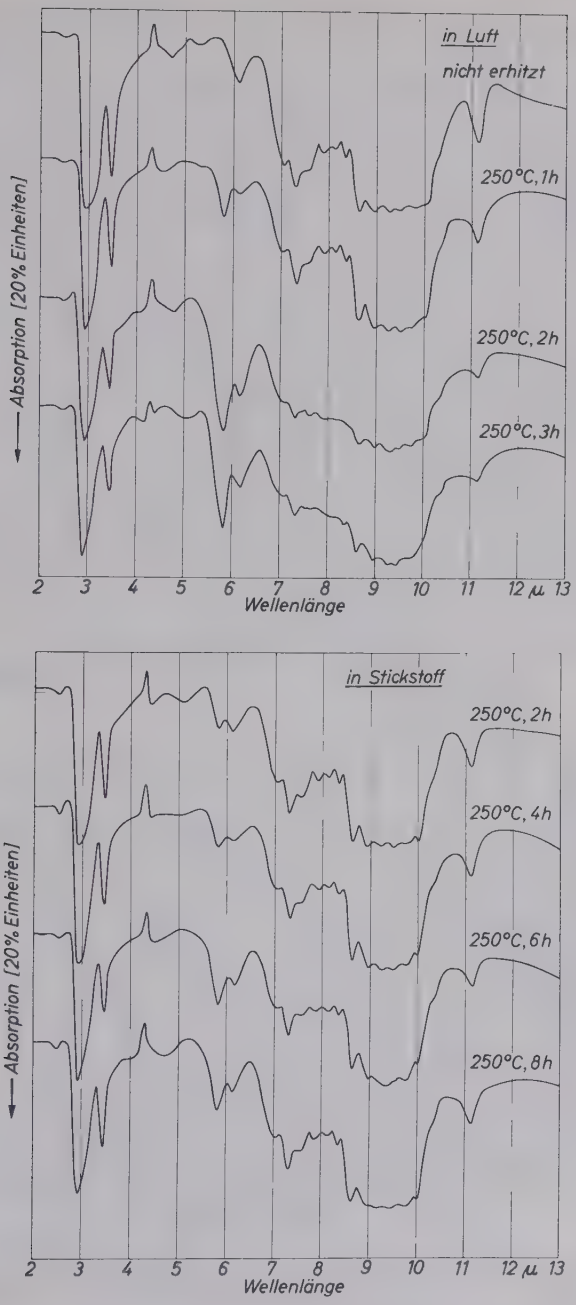


Bild 15a und b: IR-Spektren von Cellulose nach Erhitzung (a) in Luft, (b) in Stickstoff

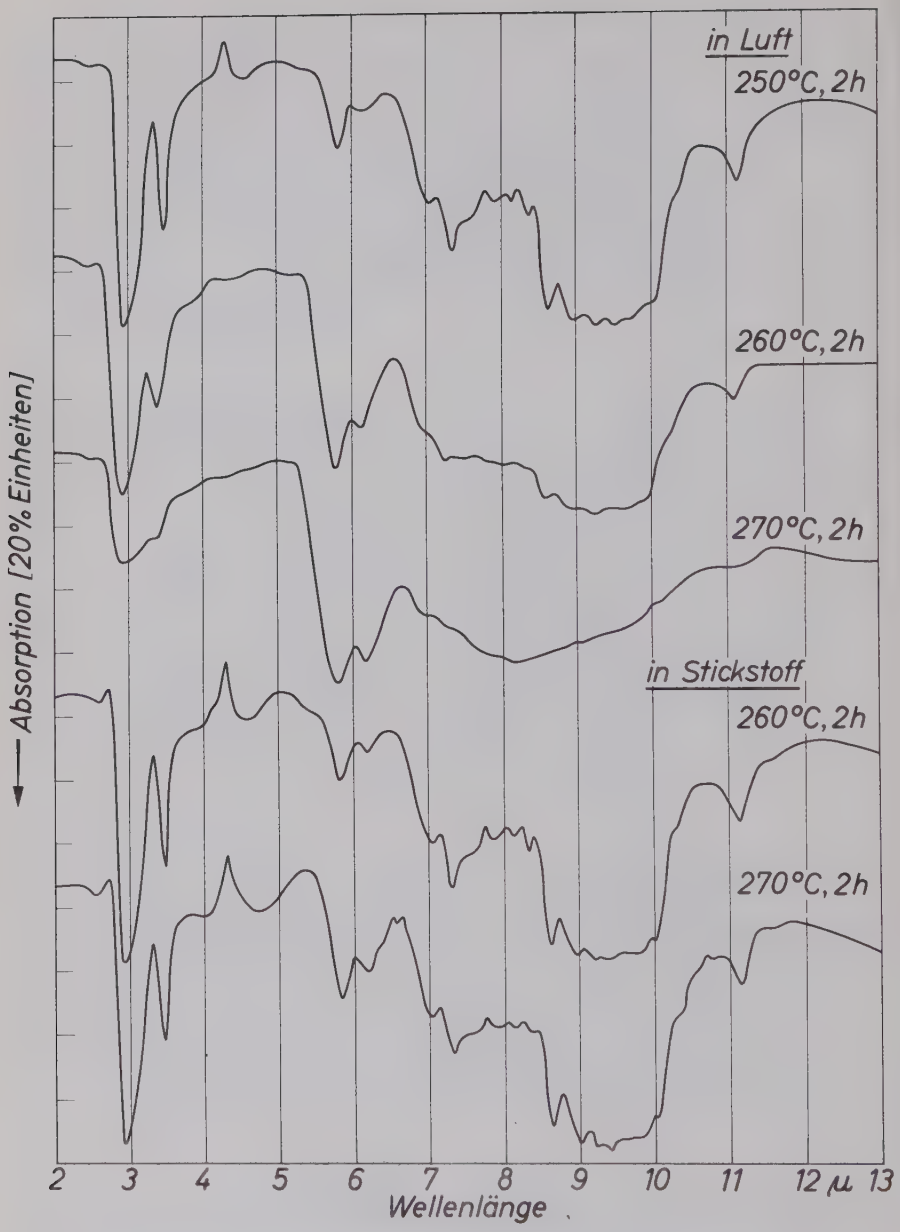


Bild 16: IR-Spektren von Cellulose nach Erhitzung auf verschiedene Temperaturen in Luft und in Stickstoff

a) CH(3,4 μ), b) CH_2(7 μ), c) Glucopyranosering (8,6 μ) und d) C_1-H(11,2 μ).
Bei allen diesen Banden nimmt die Absorptionsintensität beim Erhitzen in Luft wesentlich schneller ab als in Stickstoff. Am augenfälligsten tritt der Unterschied bei denjenigen Proben in Erscheinung, die 2 Stunden auf 270°C erhitzt wurden. Während in Luft die Banden völlig verschwunden sind, hat sich ihre Intensität bei Erhitzung in Stickstoff nur wenig geändert. Eine Ausnahme bildet die bei 11,2 μ auftretende Bande, die auch in Stickstoff eine stärkere Abschwächung erfährt. Die schnelle Intensitätsabnahme der CH_2-Bande in Luft legt die Vermutung nahe, daß die primären Hydroxylgruppen bevorzugt oxydiert werden. Allerdings ist die Bande von vornherein nur wenig ausgeprägt und wird teilweise durch andere Banden überlagert. Bei höheren Zersetzungsgraden tritt eine zusätzliche, breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei etwa 8,1 μ auf, deren Ursprung unbekannt ist. Ein Hinweis für das Vorhandensein aromatischer Ringstrukturen ist in keinem der aufgenommenen IR-Spektren zu finden; zu dem gleichen Ergebnis ist bereits HIGGINS (117) aufgrund ähnlicher Versuche gekommen.

3. Thermische Zersetzung von Cellulose im Vakuum

Die bisherigen Untersuchungen erstreckten sich ausschließlich auf die Pyrolyserückstände; die bei der thermischen Zersetzung entstehenden flüchtigen Spaltprodukte, die bis zu 60 % des Ausgangsmaterials ausmachten, blieben unberücksichtigt, da aus deren stofflicher Zusammensetzung sich im allgemeinen keine Schlüsse auf den Ablauf des thermischen Celluloseabbaus ziehen lassen. Die primär gebildeten Spaltprodukte sind bei den angewandten Temperaturen wenig beständig und unterliegen einem schnellen weiteren Abbau. Um eine sekundäre Zersetzung zu vermeiden, müssen die primären Abbauprodukte umgehend jeder weiteren thermischen Einwirkung entzogen werden; am ehesten wird dies durch Destillation im Hochvakuum erreicht.

Bei entsprechenden Versuchen wurde folgendermaßen verfahren.

Als Reaktionsgefäß diente ein unten verschlossenes Glasrohr von etwa 30 mm Durchmesser, in das ein Kühler eingesetzt war. Es wurde angestrebt, den Abstand zwischen Kühler und Probematerial möglichst klein zu halten; dies war aber nur bis zu einer gewissen Grenze möglich, da bei stärkerer Annäherung die Wärmeabstrahlung so groß wird, daß die Probe nicht mehr auf die gewünschte Temperatur gebracht werden kann. Am günstigsten erwies sich ein Abstand von etwa 5 cm. Zur Untersuchung gelangte grobgemahlene Baumwolle bzw. aus Linters hergestelltes Cellulosepulver. Um eine gleichmäßige Erhitzung des Probematerials und ein ungehindertes Entweichen der flüchtigen Abbauprodukte zu gewährleisten, wurden jeweils nur Mengen von 30-40 mg verwandt. In einigen Fällen wurde die Erhitzung nach 15, 30 und nach 45 Minuten unterbrochen und das Kondensat, das sich bis dahin am Kühler niedergeschlagen hatte, entfernt; dadurch sollte eine eventuelle sekundäre Zersetzung des Kondensats vermieden werden. Das Vakuum betrug 10^{-3} Torr; bei diesem Druck beträgt die mittlere freie Weglänge der übergehenden Moleküle bereits mehrere cm, wie eine überschlägige Berechnung ergibt.

Die in dem Kondensat enthaltenen Substanzen wurden auf papierchromatographischem Wege getrennt. Die quantitative Bestimmung des Lävoglucosans erfolgte nach der Methode von DUBOIS und Mitarbeitern (119); die Glucosemenge wurde durch Perjodatoxydation bestimmt. Die angewandten Methoden sind im experimentellen Teil näher beschrieben.

Folgende Untersuchungen wurden durchgeführt:

a) maximal zu erzielende Ausbeute an Lävoglucosan
b) Bildungsgeschwindigkeit des Lävoglucosans bei verschiedenen Temperaturen

a) Maximale Ausbeute an Lävoglucosan

Seit PICTET und SARASIN (41) in dem Vakuumdestillat der Cellulose größere Mengen Lävoglucosan gefunden hatten, ist wiederholt versucht worden, durch Verbesserung der Versuchsanordnung und Variierung des Probematerials die Ausbeute an diesem Zucker-

anhydrid zu steigern; im günstigsten Fall konnte bisher eine Ausbeute von 60-63 % erzielt werden (43). Um zu prüfen, ob damit das Maximum erreicht ist, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt; die Temperatur betrug im allgemeinen 300-310°C. Trotz aller Bemühungen gelang es nicht, die Lävoglucosanausbeute wesentlich zu steigern; maximal wurden 73 % Lävoglucosan (auf Ausgangsmaterial bezogen) erhalten. Daneben traten in dem Destillat durchschnittlich 3 % an Glucose auf; es verblieb ein kohleartiger Rückstand in Höhe von 5,7 - 8,8 %. Aufgrund der Ergebnisse ist anzunehmen, daß die thermische Zersetzung von Cellulose nur zu etwa 75 % über Lävoglucosan als primäres Spaltprodukt verläuft, der Rest auf andere Weise abgebaut wird.

In dem Papierchromatogramm des Destillats tritt außer Lävoglucosan und Glucose eine unbekannte Substanz mit einem $R_{Glucose}$-Wert von 1,23 - 1,28, sowie ein etwas stärkerer Fleck am Startpunkt auf (Lösungsmittel: Äthylacetat/Pyridin/Wasser 5:2:5); deren Gesamtmenge dürfte 5 % nicht überschreiten.

b. Bildungsgeschwindigkeit des Lävoglucosans

Die Bildungsgeschwindigkeit des Lävoglucosans hängt in starkem Maße von der angewandten Temperatur ab (Bild 17, Tabelle 11). Bei 255°C ist sie noch äußerst gering, nimmt auch bis 265°C nur wenig zu, steigt aber dann schnell an; jedoch bedarf es selbst bei 310°C noch einer Erhitzungsdauer von über einer Stunde, bis die Cellulose vollständig abgebaut ist und die Lävoglucosanbildung damit zum Erliegen kommt. Hinsichtlich des Temperatureinflusses besteht weitgehende Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DTA-Untersuchungen. In beiden Fällen setzt ein stärkerer Abbau erst oberhalb 270-280°C ein. Da bei diesen Temperaturen in den Thermogrammen ein endothermer Vorgang aufgezeichnet wird, liegt die Vermutung nahe, daß bei der thermischen Spaltung der Cellulose zu Lävoglucosan Energie verbraucht wird. Diese Annahme erscheint umso berechtigter, als die Verbrennungswärme des Lävoglucosans um etwa 9,5 kcal/Mol höher liegt als bei Cellulose. Glucose ist dagegen wesentlich energieärmer; die Verbrennungswärme beträgt in diesem Fall nur 3711 cal/g gegenüber 4141 cal/g bei Cellulose.

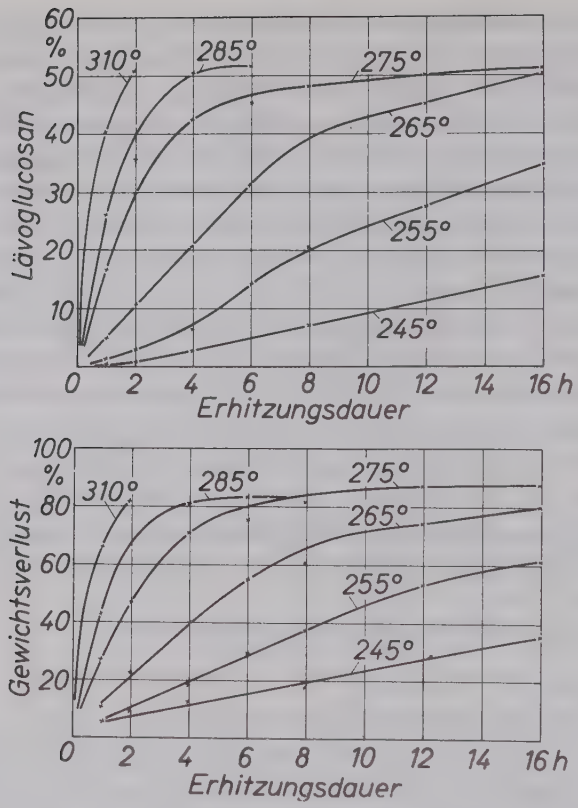


Bild 17: Bildungsgeschwindigkeit des Lävoglucosans und Gewichtsverlust bei der thermischen Zersetzung von Cellulose im Vakuum

Trotz unterschiedlicher Bildungsgeschwindigkeit ist offenbar die Gesamtmenge an Lävoglucosan, die am Ende erhalten wird, unabhängig von der angewandten Temperatur; zumindest gilt dies ab 265°C, ist aber auch für niedrigere Temperaturen anzunehmen, obwohl in diesem Falle die Versuchsdauer nicht ausreichte, um eine vollständige Zersetzung der Cellulose herbeizuführen. Weshalb nur eine maximale Ausbeute von rund 50 % erzielt wurde, konnte nicht einwandfrei geklärt werden. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß anstelle des entaschten, feinkörnigen Cellulosepulvers ein nicht entaschtes, grobfaseriges Material verwandt wurde. Der Gewichts-

verlust läuft der Lävoglucosanausbeute annähernd parallel, liegt aber wesentlich höher (Bild 17, Tabelle 12).

Temp.	Lävoglucosanausbeute nach							max. Bldgsgeschwkt.
°C	1	2	4	6	8	12	16 Std.	%/h
245	0,3	0,6	2,7	-	6,9	-	15,8	1,1
255	1,2	3,2	6,6	14,2	20,6	27,6	34,6	1,8
265	5,1	10,6	21,0	31,8	-	45,3	51,3	5,4
275	16,7	30,0	42,6	45,3	48,1	50,1	50,9	16,7
285	26,5	35,9	50,5	51,6	49,9	-	-	27,5
310	40,5	51,2	-	-	-	-	-	ca.60,0

Tabelle 11: Bildungsgeschwindigkeit des Lävoglucosans bei der Vakuumdestillation von Cellulose

Temp.	Gewichtsverlust nach							max. Abbaugeschwkt.
°C	1	2	4	6	8	12	16 Std.	%/h
245	5,5	-	12,8	-	17,7	-	35,6	1,8
255	6,0	9,1	18,7	29,3	37,7	53,2	61,2	4,8
265	10,5	22,7	39,4	54,4	60,8	74,1	80,8	8,4
275	27,0	47,1	71,2	75,5	81,7	87,1	86,6	27,0
285	43,5	48,7	80,8	83,0	83,3	-	-	43,5
310	66,6	82,8	-	-	-	-	-	ca.100,0

Tabelle 12: Gewichtsverlust bei der Vakuumdestillation von Cellulose

4. Thermische Zersetzung von Lävoglucosan

Ein Versuch, die thermische Zersetzungsgeschwindigkeit von Lävoglucosan im Vakuum zu bestimmen, schlug fehl, da der größte Teil der Substanz bereits in den ersten Minuten unzerstört überdestillierte. Da Lävoglucosan auch beim Erhitzen unter Atmosphärendruck merklich flüchtig ist, wurden die Untersu-

chungen in einem geschlossenen System durchgeführt; dabei mußte der Nachteil in Kauf genommen werden, daß die entstehenden Abbauprodukte in dem Reaktionsraum verblieben und möglicherweise den Zersetzungsablauf beeinflußten. Da beträchtliche Mengen Wasser, Ameisen- und Essigsäure gebildet werden, ist damit zu rechnen, daß es in erheblichem Umfang zu einem hydrolytischen Abbau kommt. Die Ergebnisse besitzen deshalb nur beschränkten Wert.

Die Erhitzung erfolgte in kleinen, zugeschmolzenen Glasröhrchen, die zur Vermeidung von Oxydationsreaktionen vorher mit Stickstoff ausgespült und evakuiert worden waren. Die Einwaage betrug 100 - 130 mg. Nach der vorgesehenen Zeit wurde die Erhitzung unterbrochen und die noch vorhandene Lävoglucosanmenge bestimmt. Die meisten Versuche wurden bei 220°C, einige auch bei 250°C durchgeführt.

Bei 220°C verläuft der Abbau des Lävoglucosans verhältnismäßig langsam; nach 2 Stunden sind noch 51,5 %, nach 3 Stunden noch 36 % vorhanden (Bild 18, Tabelle 13). Die Abbaugeschwindigkeit nimmt in gleichem Maße ab, in dem sich die Lävoglucosanmenge verringert, bezogen auf die jeweilige Restmenge bleibt sie dagegen während der gesamten Versuchsdauer annähernd konstant und beträgt im Durchschnitt 0,6 % /min. Anfangs ist noch das gesamte Probematerial in Wasser bzw. Alkohol löslich; bei längerer Erhitzungsdauer entsteht in zunehmendem Maße ein unlöslicher, brauner Rückstand. Die wässerige Lösung reagiert stark sauer.

Erhitzungsdauer: (Minuten)		15	30	45	60	75	90	105	120	180
Lävoglucosan	(%)	95,6	88,1	80,0	73,8	67,8	62,2	56,4	51,5	36,2
Glucose	(%)	0,2	0,7	1,3	2,2	2,5	-	3,3	3,6	4,4

Tabelle 13: Thermische Zersetzung von Lävoglucosan in einem geschlossenen System bei 220°C.

Ein Teil des Lävoglucosans wird im Verlaufe der Erhitzung zu Glucose hydrolysiert; nach 3 Stunden bei 220°C z.B. werden rd. 4,4 % Glucose erhalten. Die tatsächlich umgesetzte Menge dürf-

te wesentlich größer sein, da die Glucose ihrerseits einer thermischen Zersetzung unterliegt. Andere Zucker konnten nicht nachgewiesen werden.

Bei 250°C verläuft die Reaktion mit großer Heftigkeit; der größte Teil des Lävoglucosans wird bereits innerhalb der ersten 15 Min. abgebaut. Da die erhaltenen Werte sehr stark schwanken, wurden die Versuche abgebrochen.

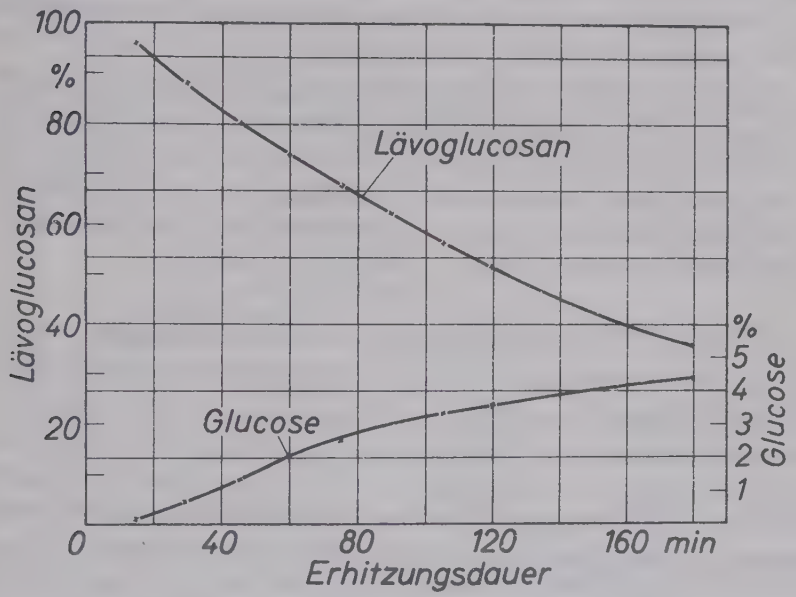


Bild 18: Thermische Zersetzung von Lävoglucosan in einem geschlossenen System bei 220°C

5. Thermische Zersetzung von Glucose

Wie bereits in Teil B näher ausgeführt wurde, bestehen über den Bildungsmechanismus des Lävoglucosans bei der thermischen Zersetzung von Cellulose mehrere Theorien. Nach der ältesten Theorie, die u.a. von KARRER (58) vertreten wurde, entsteht in erster Stufe Glucose, die sekundär ein Molekül Wasser abspaltet und in Lävoglucosan übergeht. Neuere Untersuchungen

konnten diese Ansicht jedoch nicht bestätigen; so erhielten GOLOWA und Mitarbeiter (61) bei der Vakuumdestillation von ß - Glucose nur geringe Mengen Lävoglucosan. Um die Richtigkeit dieser Beobachtung zu prüfen, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt. Das hierbei verwandte Glucosepräparat bestand zu 44 % aus α-D-Glucose, zu 56 % aus ß-D-Glucose; der Anteil der beiden Anomeren wurde aufgrund des spezifischen optischen Drehwertes berechnet, der 3 min nach Auflösen in Wasser gemessen + 60,0° betrug. Im übrigen wurde ebenso verfahren wie bei der Vakuumdestillation der Cellulose.

Bei allen Temperaturen destillierte der größte Teil der Glucose unzerstört über. Nach 4-stündigem Erhitzen auf 200°C wurden in dem Destillat 84,7 %, nach einer Stunde bei 300°C 93,9 % der ursprünglichen Glucosemenge wiedergefunden. Im ersten Fall war überhaupt kein Lävoglucosan, im zweiten Fall nur 2,4 % gebildet worden (Tabelle 14)

Versuchsbedingungen	Glucose % der Einwaage	Lävoglucosan % der Einwaage
200°C, 4 Stunden	84,7	-.-
220°C, 2 Stunden	89,5	1,0
300°C , 1 Stunde	93,9	2,4

Tabelle 14: Ausbeute an Glucose und Lävoglucosan bei der Vakuumdestillation von Glucose

Damit scheidet die Möglichkeit, daß die Lävoglucosanbildung bei der thermischen Zersetzung von Cellulose über Glucose als Zwischenprodukt verläuft, aus. Wahrscheinlicher ist, daß durch Spaltung glucosidischer Bindungen freie Radikale entstehen, die sich dann zu dem 1,6-Anhydrid stabilisieren. Ein eindeutiger Beweis für diese Theorie, die von PACHOMOW (64) vertreten wird, konnte bisher jedoch nicht erbracht werden.

IV. Einfluß anorganischer Substanzen auf den thermischen Zersetzungsverlauf von Cellulose

1. Allgemeines

Daß anorganische Substanzen eine grundlegende Veränderung des Pyrolyseverlaufs von Holz bzw. einzelner Holzkomponenten bewirken können, ist eine allgemeine Erfahrungstatsache, die auf dem Gebiete des Feuerschutzes verbreitete Anwendung gefunden hat. Worauf die Wirkung im einzelnen beruht und welche Änderungen im Reaktionsablauf eintreten, ist bis heute noch weitgehend unbekannt. Um zur Klärung dieser Frage beizutragen, wurde eine Reihe von Versuchen mit folgenden Cellulosepräparaten durchgeführt:

Cellulose
a) + 10 % NaCl
b) + 10 % Na_2HPO_4
c) + 10 % NaH_2PO_4
d) + 10 % $(NH_4)_2HPO_4$
e) + 10 % $(NH_4)H_2PO_4$

Um eine möglichst gleichmäßige Verteilung zu gewährleisten, wurde die Cellulose mit einer wässerigen Lösung der Salze getränkt.

Außer den Cellulose-Salzgemischen wurde als anorganischer Ester Cellulosephosphat geprüft, das nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt wurde. In dem einen Fall (Cellulosephosphat I) erfolgte die Veresterung mittels 31%iger Phosphorsäure, der eine gewisse Menge Harnstoff zugesetzt war, um einen stärkeren Celluloseabbau zu vermeiden. Ein höherer Veresterungsgrad konnte auf diese Weise jedoch nicht erzielt werden. Der Phosphatgehalt betrug 1,2 %, d.h., daß nur alle 47 Glucoseanhydrideinheiten eine Phosphatgruppe vorhanden war. Zur Darstellung des zweiten Präparats (Cellulosephosphat II) wurde eine Lösung von $POCl_3$ in wasserfreiem Pyridin verwandt. Der Veresterungsgrad ist in diesem Falle wesentlich höher; der Phosphatgehalt wurde mit 31,8 % (auf Cellulose bezogen) bestimmt; im Durchschnitt entfällt also eine Phosphatgruppe auf zwei Glucosereste. Allerdings wird die Cellulose hierbei in starkem Maße angegriffen; das erhaltene Produkt ist braungefärbt und läßt sich leicht zwischen den Fingern zerreiben.

Durch Wasser werden die Cellulosephosphorsäureester langsam hydrolysiert; jedoch ist die Hydrolysegeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen äußerst gering; so werden bei einstündiger Extraktion mit Wasser und bei einer Temperatur von 20°C nur etwa 0,001 % der Phosphatgruppen abgespalten.

2. DTA-Untersuchungen

Von den einzelnen Präparaten wurden DTA-Kurven sowohl bei"beschränkter Luftzufuhr" als auch in strömendem Stickstoff und in strömender Luft aufgenommen.

a) Erhitzung bei"beschränkter Luftzufuhr" und in Stickstoff

Bei allen Proben ist eine Verschiebung des exothermen Zersetzungsbeginns gegen niedere Temperaturen festzustellen; hinsichtlich des Ausmaßes bestehen jedoch beträchtliche Unterschiede (Tabelle 15). Durch NaCl wird der Zersetzungsablauf von Cellulose verhältnismäßig wenig beeinflußt. Zwar beginnt der exotherme Abbau bereits bei 250°C (Stickstoff), die Abbaugeschwindigkeit nimmt zunächst aber nur langsam zu; wie bei unbehandelter Cellulose wird das Reaktionsmaximum erst bei 341°C erreicht. Der endotherme Vorgang, der in der DTA-Kurve von Cellulose normalerweise aufgezeichnet wird, tritt nicht mehr in Erscheinung. Inwieweit dies auf eine Überlagerung durch die exotherme Reaktion zurückzuführen ist, geht aus den Kurven nicht eindeutig hervor. Ein ähnlicher Kurvenverlauf wird erhalten, wenn die Cellulose mit Na_2HPO_4 getränkt wird. Auch in diesem Falle liegt das exotherme Reaktionsmaximum bei 340 - 343°C; die exotherme Zersetzung beginnt erst bei 275-290° C. Bemerkenswert ist, daß sowohl NaCl wie auch Na_2HPO_4 die Entflammbarkeit und Glühfähigkeit für Holz und Cellulose nicht herabsetzen. Dagegen wird durch Zusatz von Mono- und Diammoniumphosphat, die sich beide als sehr wirksame Flammschutzmittel erwiesen haben, die exotherme Zersetzung stark beschleunigt (Bild 19, Tabelle 15). Die Reaktion beginnt bei 240°C und erreicht das Maximum bereits bei 253-258°C. Dies spricht

Probematerial	Temperatur der Abbauvorgänge (°C) endotherm Beg.	endotherm Max.	exotherm Beg.	exotherm Max.
Cellulose	288	314	320	341
Cellulose + NaCl	-	-	250	341
Cellulose + Na_2HPO_4	-	-	275-290	341
Cellulose + $(NH_4)_2HPO_4$	205	219	240	254
Cellulose + $(NH_4)H_2PO_4$	185 215	196 230	240	253-258
Cellulosephosphat I	250	285	-	294
Cellulosephosphat II	-	-	155	183

Tabelle 15: Thermische Zersetzung verschiedener Cellulose-Salz- Gemische und von Cellulosephosphat bei beschränkter Luftzufuhr .

für die Ansicht von SCHUYTEN, WEAVER und REID (94), die annehmen, daß die Wirkung der Feuerschutzmittel vor allem auf ihrer Fähigkeit beruht, die Zersetzungstemperatur in stärkerem Maße zu erniedrigen.

Vor Beginn der exothermen Zersetzung wird in den DTA-Kurven der beiden letztgenannten Proben ein endothermer Vorgang mit einem Minimum bei 219 bzw. 230°C aufgezeichnet; die Art der zugrundeliegenden Umsetzung ist unbekannt. Bei der mit Monoammoniumphosphat getränkten Probe tritt ein weiterer endothermer "peak" mit einem Minimum bei 196°C auf. In diesem Fall handelt es sich wahrscheinlich um einen Schmelzvorgang. Das Fehlen eines entsprechenden "peaks" bei dem Diammoniumphosphat-Cellulose-Gemisch erklärt sich daraus, daß das Diammoniumsalz infolge seiner leichten Zersetzlichkeit keinen definierten Schmelzpunkt besitzt.

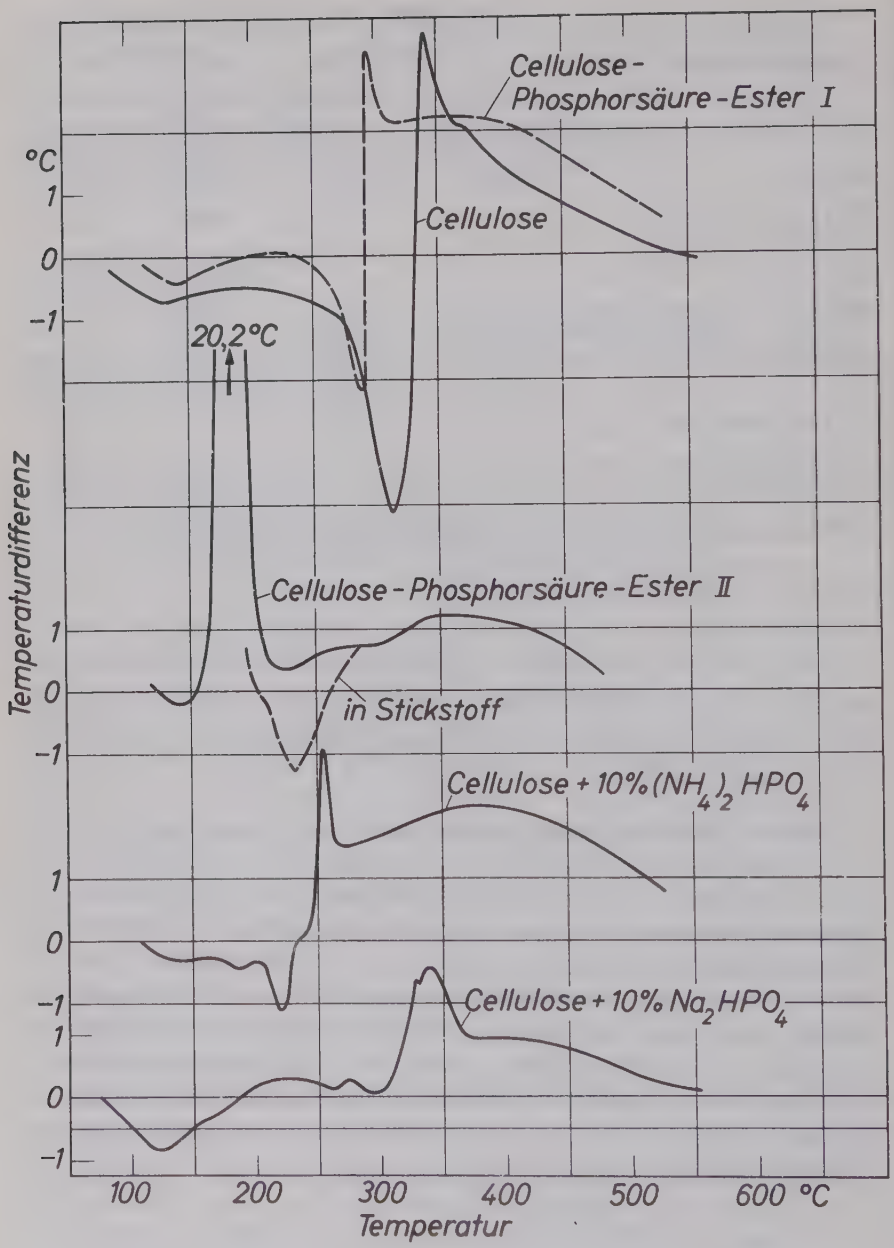


Bild 19: DTA-Kurven von Cellulose-Salz-Gemischen und von Cellulosephosphat bei "beschränkter Luftzufuhr"

Von den beiden phosphorylierten Proben weist das unter milden Bedingungen hergestellte Cellulosephosphat I fast den gleichen Kurvenverlauf auf wie unbehandelte Cellulose, mit dem Unterschied, daß die Peaks um 30 - 50°C gegen niedere Temperaturen verschoben sind. Offenbar finden in beiden Fällen die gleichen Abbaureaktionen statt, verlaufen aber unter dem katalytischen Einfluß der Phosphatgruppen mit größerer Geschwindigkeit. Bei dem stärker phosphorylierten Präparat II liegt anscheinend ein anderer Abbaumechanismus vor; die exotherme Zersetzung beginnt bereits bei 155°C und verläuft von Anfang an mit großer Heftigkeit und unter starker Wärmeentwicklung. Im Reaktionsmaximum, das bei 183°C erreicht wird, beträgt der Temperaturunterschied zwischen Vergleichs- und Prüfsubstanz etwa 21°C. Danach fällt die Kurve wieder schnell ab. Es schließt sich ein endothermer Vorgang (Minimum bei 227-232°C) an, der vor allem bei Erhitzung in Stickstoff stärker ausgeprägt ist. Die auffallend niedrige Zersetzungstemperatur dieses Präparates dürfte z.T. darauf zurückzuführen sein, daß bereits während der Herstellung ein Abbau der Cellulose eingetreten ist.

b. Erhitzung in strömender Luft

Erfolgt die Erhitzung in einem starken Luftstrom, so tritt bei den meisten Proben eine Erniedrigung der Zersetzungstemperatur ein (Tabelle 16). Eine Ausnahme bildet das NaCl-Cellulosegemisch und Cellulose-Phosphat II, bei denen keine Änderung festzustellen ist. Der stärkste Einfluß macht sich bei dem Na_2HPO_4-Präparat und Cellulosephosphat I bemerkbar; der exotherme Abbau beginnt in diesem Fall bei einer um 60 - 80°C niedrigeren Temperatur. Von allen untersuchten Proben ist das NaCl-Cellulose - Gemisch thermisch am beständigsten (Zersetzungsbeginn bei 250°C), Cellulose-Phosphat II am unbeständigsten (Zersetzungsbeginn bei 155°C). Bei allen übrigen Präparaten setzt der exotherme Abbau übereinstimmend bei 205 - 215°C ein.

Probematerial	Temperatur(°C)
Cellulose	320
Cellulose + NaCl	250
Cellulose + Na_2HPO_4	215
Cellulose + NaH_2PO_4	215
Cellulose + $(NH_4)_2HPO_4$	215
Cellulose + $(NH_4)H_2PO_4$	215/227
Cellulosephosphat I	205/275
Cellulosephosphat II	155

Tabelle 16: Beginn der exothermen Zersetzung verschiedener Cellulose-Salz-Gemische und von Cellulosephosphat in strömender Luft

In einem Überschuß von Luftsauerstoff wirken Mono- und Dinatriumphosphat demnach in gleichem Maße reaktionsbeschleunigend wie die Ammoniumphosphate. Die Ansicht von SCHUYTEN, WEAVER und REID, daß die Wirkung von Feuerschutzmitteln auf einer Erniedrigung der Zersetzungstemperatur beruht, trifft in diesem Falle also nicht zu.

Cellulose-Phosphat I weist insofern eine Besonderheit auf, als der thermische Abbau zwar zunächst ebenfalls exotherm verläuft, beginnend bei 255°C aber ein ausgeprägter endothermer Vorgang auftritt, der ein Minimum bei 275°C besitzt. Erst oberhalb dieser Temperatur wird der Abbauvorgang wieder exotherm.

3. Bildung von Phosphorsäure-Estern bei der thermischen Zersetzung von Cellulose-Ammoniumphosphat-Gemischen

Von verschiedener Seite wird die Feuerschutzwirkung von Di- und Monoammoniumphosphat damit erklärt, daß die beiden Salze beim Erhitzen Ammoniak abspalten und die entstandene Phosphorsäure mit den Holzbestandteilen, vor allem mit Cellulose verestert (101, 102). Ein experimenteller Beweis hierfür liegt bisher jedoch nicht vor. Um zur Klärung dieser Frage beizutragen, wurde eine Reihe von Versuchen mit einem Cellulose-Monoammoniumphosphat-Gemisch durchgeführt. Die Erhitzung erfolgte in der DTA-Apparatur unter den Bedingungen einer "beschränkten Luftzufuhr."

Nach Erreichen folgender Temperaturen wurde die Aufheizung unterbrochen und die Probe entnommen:

1.) vor Beginn des ersten endothermen "peaks" (167°C),
2.) im Minimum des ersten endothermen "peaks" (197°C),
3.) am Ende des ersten endothermen "peaks" (204°C),
4.) im Minimum des zweiten endothermen "peaks"(227°C),
5.) zu Beginn des exothermen Abbauvorganges (255°C).

Bestimmt wurde die durch Wasser extrahierbare Phosphatmenge bzw. die Eluationsgeschwindigkeit. Von dem nicht oder nur schwer extrahierbaren Phosphatanteil kann mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß er esterartig gebunden vorliegt. Die Elu-ation erfolgte in einer Glasfilterfritte 20 G 4; ca. 0,35 g des Probematerials wurden mit 1 ml destilliertem Wasser versetzt und eine Stunde lang stehengelassen. Während dieser Zeit war etwa die Hälfte des Wassers durchgelaufen. Anschließend wurde abgesaugt, zweimal mit je 1/2 ml H_2O nachgewaschen und die in dem Filtrat enthaltene Phosphatmenge nach der Methode von TISCHER (120) bestimmt. Vor der Analyse wurde das Filtrat 1 Std. lang gekocht, um eventuell gebildetes Pyro- und Metaphosphat zu hydrolysieren. Die Extraktion wurde in gleicher Weise so lange fortgesetzt, bis kein Phosphat mehr nachweisbar war oder bis sich eine konstante Eluationsgeschwindigkeit eingestellt hatte.

Bei dem nicht erhitzten Ausgangsmaterial wurden 99,9 % des gesamten Phosphats bereits nach der ersten Stunde, der Rest bei der zweiten Behandlung eluiert. Nach 3 Stunden läßt sich kein Phosphat mehr nachweisen. Bei den erhitzten Proben dagegen nimmt der leichtlösliche Anteil mit steigender Versuchstemperatur ständig ab; bei Probe 1 (167°C) beträgt er rund 80 %, bei Probe 5 (255°C) nur noch rund 47 % (Tabelle 17). Der weitaus überwiegende Teil davon wird während der ersten Stunde gelöst; bereits bei der zweiten Extraktion enthält das Filtrat im allgemeinen weniger als 0,5%, nach 5 - 6 Stunden treten, außer bei Probe 5, nur noch Spuren auf. Danach stellt sich eine im wesentlichen konstante Eluationsgeschwindigkeit von 0,004 - 0,01% /Std. ein. Auch nach 7-tägiger Extraktion sind in dem Filtrat noch entsprechende Phosphatmengen nachweisbar. Diese Beobachtung kann nur so gedeutet werden, daß tatsächlich eine Veresterung eingetreten ist, das gebildete Cellulosephosphat durch Wasser aber langsam hydrolysiert wird.

Temp.	löslicher Phosphatanteil (% d.Ausgangsmenge) nach							Eluationsgeschwindigkeit nach 6 Std.
°C	1	2	3	4	5	20	Stdn.	%/ h
-	99,9	0,1	0	0	0	0		-
165	79,3	0,78	0,28	0,13	0,08	0,02		0,02
197	77,8	0,13	0,03	0,01	0,008	0,005		0,005
204	76,5	0,09	0,04	0,04	0,01	0,004		0,004
227	66,4	0,57	0,07	0,09	0,07	0,04		0,04
255	46,5	1,13	1,15	1,12	0,96	0,22		0,54;abnehmend auf 0,22

Tabelle 17: Löslichkeit des Phosphats von erhitzten Cellulose-$(NH_4)H_2PO_4$-Gemischen

Ein etwas abweichendes Verhalten weist Probe 5 auf. Die Eluationsgeschwindigkeit ist in diesem Falle beträchtlich höher als bei den anderen Proben; sie beträgt anfangs etwa 1,1%/h und sinkt auch nach längerer Extraktionsdauer nicht unter 0,1 - 0,3 %/h ab. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen,

daß bei Probe 1 - 4 vor allem sekundäre Ester, bei Probe 5 dagegen, die bereits weitgehend verkohlt ist, überwiegend primäre Ester vorliegen.

4. Bildung von Lävoglucosan bei der Vakuumdestillation verschiedener Cellulose-Salz-Gemische

Nach der Theorie von SCHWENKER und PACSU (100) beruht die Wirkung von Feuerschutzmitteln zum großen Teil darauf, daß die Bildung von Lävoglucosan unterdrückt, die Bildung unbrennbarer oder schwer entflammbarer Abbauprodukte dagegen gefördert wird. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurden Celluloseproben, die einmal mit einem wirksamen Feuerschutzmittel ($(NH_4)H_2PO_4$), zum anderen mit unwirksamen Substanzen (NaCl, Na_2HPO_4 und NaH_2PO_4) getränkt waren, im Vakuum auf verschiedene Temperaturen erhitzt und die überdestillierte Lävoglucosan- und Glucosemenge, sowie der Gewichtsverlust und in einigen Fällen auch der Cellulosegehalt des Pyrolyserückstandes bestimmt. Die Versuche wurden in der bereits beschriebenen Vakuumapparatur durchgeführt; die Einwaage betrug 0,13-0,19 g, die Erhitzungsdauer 1/2 oder 1 Stunde; die Temperaturen lagen zwischen 210 und 290 °C.

Die Menge des gebildeten Lävoglucosans ist bei allen untersuchten Proben äußerst gering; relativ am größten ist sie noch bei dem Ammonium-Präparat, beträgt aber auch in diesem Fall nur einen Bruchteil der Ausbeute, die bei der Vakuumdestillation reiner Cellulose erhalten wird (Tabelle 18). Bei den übrigen Cellulose-Salz-Gemischen treten nur Spuren auf. Demgegenüber hat die Menge des kohleartigen Rückstandes bei allen Proben um das 8 - 12 -fache zugenommen. Eine Verkohlung setzt bereits bei Temperaturen ein, bei denen reine Cellulose noch nicht angegriffen wird, vor allem trifft dies für die mit Monoammoniumphosphat getränkte Probe zu, während die anderen Gemische anscheinend etwas stabiler sind, wie eine Bestimmung des Restcellulosegehaltes nach halbstündiger Erhitzung auf 210°C zeigt.

Versuchsbedingungen	Lävoglucosan %	Glucose %	Gewichtsverlust %	Cellulose %
	(auf Cellulose-Einwaage bezogen)			
	Cellulose + 10 % $(NH_4)H_2PO_4$			
210°C, 1/2 h	0,53	0,12	11,4	64,1
1 h	0,64	0,14	23,8	-
230°C 1/2 h	0,79	0,14	21,9	-
250°C 1/2 h	1,23	0,15	28,3	-
270°C 1/2 h	1,85	0,18	33,7	-
290°C 1/2 h	1,92	0,20	37,8	0,0
	Cellulose + 10 % NaCl			
210°C, 1/2 h	0,09	0,07	12,0	82,6
290°C, 1/2 h	0,10	-	21,3	-
1 h	0,12	-	25,5	-
	Cellulose + 10 % Na_2HPO_4			
210°C, 1/2 h	0,07	0,06	13,4	72,6
1 h	0,09	0,08	14,7	-
290°C, 1/2 h	0,08	-	13,0	-
1 h	0,10	-	26,7	-
	Cellulose + 10 % NaH_2PO_4			
290°C, 1/2 h	0,10	-	18,9	-
1 h	0,14	-	27,2	-

Tabelle 18: Vakuumdestillation verschiedener Cellulose-Salz-Gemische

Da die Lävoglucosanbildung offenbar von allen anorganischen Substanzen in gleichem Maße unterdrückt wird, unabhängig davon, ob sie als Feuerschutzmittel wirksam sind oder nicht, muß die von SCHWENKER und PACSU vertretene Theorie abgelehnt werden.

D. Schlußfolgerungen

I. Verlauf der thermischen Zersetzung von Holz

Die thermische Zersetzung von Holz bzw. der einzelnen Holzkomponenten nimmt je nach den Bedingungen, unter denen die Erhitzung erfolgt, einen unterschiedlichen Verlauf. Folgende Möglichkeiten sind dabei von besonderem Interesse:

Erhitzung
a) in einem inerten Medium
b) in Luft
c) im Vakuum.

Die Versuche in einem inerten Medium durchzuführen, bietet den Vorteil, daß unter diesen Bedingungen nur rein thermisch bedingte Abbauvorgänge stattfinden; das gleiche trifft auch im Falle einer Vakuumdestillation zu, die es außerdem ermöglicht, die primären Abbauprodukte zu erfassen. Der Zersetzungsablauf in Luft hängt entscheidend davon ab, in welchem Ausmaß der Luftsauerstoff Zutritt zu dem Probematerial hat; ein maximaler Oxydationseffekt ist nur dann zu erwarten, wenn auch im Innern der Probe ein ständiger Luftüberschuß vorhanden ist. Bei der Verbrennung z.B. eines Holzstückes ist diese Voraussetzung im allgemeinen nicht erfüllt; durch die entweichenden gas- und dampfförmigen Abbauprodukte und die entstehende Kohleschicht wird das Eindringen von Luft in die Zersetzungszone weitgehend unterbunden. Die unter den Bedingungen einer "beschränkten Luftzufuhr" durchgeführten Versuche dürften annähernd diesen Verhältnissen entsprechen.

Die thermische Zersetzung von Holz beginnt bereits bei einer sehr niedrigen Temperatur; vorausgesetzt, daß sich die Erhitzung über einen ausreichenden Zeitraum erstreckt, können Abbauvorgänge schon unterhalb 100°C beobachtet werden. Die Abbaugeschwindigkeit ist in diesem Fall allerdings äußerst gering und nimmt auch zunächst mit steigender Temperatur nur langsam zu. Der Beginn eines stärkeren Abbaus fällt mit dem Auftreten einer meßbaren Wärmetönung zusammen; dieser Punkt wird deshalb häufig als eigentlicher Zersetzungsbeginn angenommen. Zu seiner

Bestimmung ist die Methode der Differential-Thermoanalyse in besonderem Maße geeignet.

Von den drei Hauptkomponenten des Holzes wird der Hemicelluloseanteil als erster angegriffen; Cellulose ist thermisch wesentlich stabiler; am beständigsten ist Lignin, vorausgesetzt, daß die Erhitzung unter Ausschluß von Sauerstoff erfolgt. Im einzelnen nimmt die Zersetzung der Holzkomponenten folgenden Verlauf, wobei zunächst nur auf die rein thermisch bedingten Abbauvorgänge eingegangen werden soll.

In Stickstoffatmosphäre beginnt der exotherme Abbau der "Hemicellulose" bei etwa 200°C; aufgrund der DTA-Kurven ist jedoch anzunehmen, daß die verschiedenen Holzpolyosen, aus denen sich der Hemicelluloseanteil zusammensetzt, nicht alle gleichzeitig angegriffen werden; vor allem bei Fichte, - entsprechendes dürfte auch für andere Koniferen gelten -, erweist sich ein Teil der Holzpolyosen als relativ beständig und wird erst bei Temperaturen abgebaut, die nur wenig tiefer liegen als bei Cellulose. Am empfindlichsten sind wahrscheinlich die Polyuronide; allgemein ist zu beobachten, daß Carboxylgruppen die thermische Beständigkeit sowohl von Mono- als auch von Polysacchariden erheblich herabsetzen; so ist z.B. Glucuronsäure wesentlich instabiler als Glucose, Oxycellulose unbeständiger als Cellulose. Ein stärkerer Abbau der Pentosane setzt bei ca. 245°C ein; die Reaktion verläuft mit relativ großer Geschwindigkeit; bei 300°C sind nur noch geringe Mengen nachweisbar. Etwa im gleichen Maße nimmt auch der Acetylgehalt ab.

Im Gegensatz zu den Hemicellulosen wird die thermische Zersetzung der Cellulose durch einen endothermen Vorgang eingeleitet, der bei 290°C beginnt und ein Maximum bei 315°C erreicht. Die nachfolgende exotherme Reaktion verläuft sehr heftig und ist im wesentlichen bei 340°C beendet. Als hauptsächliches primäres Abbauprodukt entsteht Lävoglucosan, dessen Bildung wahrscheinlich über Radikale verläuft. Die mehrfach vertretene Ansicht, daß die Celluloseketten zunächst zu Glucose

abgebaut werden, die dann sekundär zu dem Zuckeranhydrid dehydratisiert wird, erweist sich als nicht stichhaltig. Glucose wird nur in geringen Mengen gebildet.

Die Gesamtausbeute an Lävoglucosan, die bei einer Vakuumdestillation erhalten wird, ist unabhängig von der angewandten Temperatur. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Bildungsgeschwindigkeit allerdings nur gering, und es sind längere Erhitzungszeiten erforderlich, bevor die Cellulose restlos abgebaut ist und die Lävoglucosanbildung damit zum Erliegen kommt. Da die Ausbeute auch im günstigsten Fall 70 % nicht übersteigt, müssen etwa 30 % der Cellulose auf anderem Wege abgebaut werden. Verschiedene Beobachtungen sprechen dafür, daß es zu einer teilweisen Dehydration der Glucoseanhydrideinheiten kommt, wobei vermutlich die amorphen Cellulosebereiche bevorzugt angegriffen werden. Durch weiteren Abbau entstehen dann CO und CO_2; diese Produkte treten auch bei einer Vakuumdestillation, bei der eine sekundäre Zersetzung des Lävoglucosans weitgehend ausgeschlossen ist, in größeren Mengen auf.

Die endotherme Wärmetönung, die zu Beginn der thermischen Cellulosezersetzung zu beobachten ist, dürfte durch die in stärkerem Umfang einsetzende Lävoglucosanbildung verursacht sein. Diese Annahme ist umso wahrscheinlicher, als der Energieinhalt des Lävoglucosans um etwa 9,5 kcal/Mol höher liegt als derjenige von Cellulose. Bei der folgenden exothermen Reaktion, die in den DTA-Kurven aufgezeichnet wird, handelt es sich nicht mehr um einen primären Abbauvorgang; die Wärmeentwicklung beruht vielmehr auf einer sekundären Zersetzung des Lävoglucosans. Dabei wird ein Teil zu den verschiedensten flüchtigen Substanzen abgebaut, etwa die Hälfte aber in ein kohleartiges Produkt überführt, das thermisch relativ stabil ist; bei weiterer Erhitzung nimmt dessen Kohlenstoffgehalt langsam zu; eine stärkere Wärmetönung tritt dabei nicht auf. Bei einer Vakuumdestillation ist die Menge des Kohlerückstandes wesentlich geringer, als wenn die Erhitzung unter normalem Druck erfolgt; während im ersten Fall nur 5-8 % erhalten werden, sind es im zweiten Fall etwa 30 %.

Im Vergleich zu den Polysacchariden sind die Makromoleküle des Lignins relativ beständig und werden nur in geringem Umfang in die einzelnen Grundbausteine aufgespalten. Die Spaltungsgeschwindigkeit nimmt dabei zunächst mit steigender Temperatur zu, erreicht bei ca. 245°C ein Maximum, sinkt oberhalb dieser Temperatur aber schnell auf Null ab. Offenbar kommt es bei 245°C zu einer Kondensation oder Polymerisation des Lignins unter Ausbildung eines dreidimensionalen, stabilen Netzwerkes, das bei weiterer Erhitzung zunächst erhalten bleibt. Ein stärkerer Abbau setzt, soweit die Thermogramme erkennen lassen, erst bei etwa 380° C ein, wobei der größte Teil des Lignins in ein kohleartiges Produkt überführt wird; flüchtige Substanzen entstehen nur in geringen Mengen.

Während das Grundgerüst des Lignins bis 380°C im wesentlichen erhalten bleibt, werden einzelne Gruppen bereits bei niedrigeren Temperaturen abgespalten. So nimmt der Methoxylgehalt von Buchenholz, beginnend bei etwa 200°C, mit steigender Temperatur laufend ab. Anfangs dürfte der Verlust zwar durch den Abbau methylierter Polysaccharide verursacht sein, auf die 1/5 - 1/6 des Gesamtmethoxylgehalts entfällt; spätestens ab 280°C ist jedoch auch mit der Abspaltung von Lignin-Methoxyl zu rechnen. Die Reaktion verläuft nur langsam; bei 400°C sind noch etwa 20 % der Ausgangsmenge vorhanden. Außer den Methoxylgruppen werden wahrscheinlich auch die Propyl-Seitenketten in gewissem Umfang angegriffen; dagegen erscheint es ausgeschlossen, daß bei diesen Temperaturen bereits ein Abbau der aromatischen Ringe stattfindet.

Erfolgt die Erhitzung in Anwesenheit von Sauerstoff, so kommt es neben einer rein thermisch bedingten Zersetzung auch zu einem oxydativen Abbau. Im allgemeinen beginnt die Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen als in einem inerten Medium. Besonders stark macht sich der Oxydationseffekt bei Lignin bemerkbar, das bereits bei 200°C angegriffen wird. Die Untersuchungen werden in diesem Fall allerdings dadurch erschwert, daß Lignin oberhalb 100°C "schmilzt" und damit der Zutritt von Luft in das Probeinnere unterbunden ist. Durch Verwendung eines Lignin-Kaolin-Gemisches konnte jedoch ein

ausreichender Kontakt zwischen Probematerial und Luft sichergestellt werden. Unter diesen Bedingungen verläuft der Ligninabbau ab 180°C sehr heftig und unter starker Wärmeentwicklung. Das gleiche trifft auch für den Hemicelluloseanteil zu, während sich Cellulose als relativ stabil erweist und bei kurzfristiger Erhitzung nur in geringem Umfang oxydiert wird. Ein stärkerer Abbau tritt ebenso wie in einem inerten Medium erst oberhalb 290° C ein und verläuft zunächst endotherm. Es ist deshalb anzunehmen, daß auch in diesem Fall hauptsächlich Lävoglucosan als primäres Zersetzungsprodukt gebildet wird und erst beidessen weiterem Abbau in größerem Umfang Oxydationsvorgänge stattfinden.

Als außerordentlich leicht oxydierbar erweist sich der kohleartige Rückstand, der nach Abschluß der thermischen Zersetzung verbleibt. Die Oxydationsgeschwindigkeit hängt dabei entscheidend von der zur Verfügung stehenden Sauerstoffmenge ab. In einem starken Luftstrom ist eine heftige Wärmeentwicklung bereits bei 130°C zu beobachten; bei dieser Temperatur wird selbst der Hemicelluloseanteil, der von den Holzkomponenten am unbeständigsten ist, noch kaum angegriffen.

II. Wirkung von Feuerschutzmitteln

Die Verbrennung von Holz verläuft, wie die der meisten nichtflüchtigen organischen Substanzen, in zwei Stufen; zunächst kommt es zu einer thermischen Zersetzung der Holzsubstanz. Neben einem kohleartigen Rückstand entstehen dabei flüchtige Spaltprodukte, die in die umgebende Atmosphäre entweichen und sich, soweit sie brennbar sind, unter bestimmten Voraussetzungen entzünden. Die entwickelte Wärmemenge reicht im allgemeinen aus, um den Zersetzungsvorgang zu unterhalten, der dann von der Oberfläche aus nach und nach gegen das Innere zu fortschreitet. Sobald das Holz bis auf den Kohlerückstand abgebaut ist, hört die Entwicklung flüchtiger Spaltprodukte im wesentlichen auf. Es schließt sich ein als "Glühen" bezeichneter, oxydativer Abbau des Kohlerückstandes an, der je nach

der zur Verfügung stehenden Sauerstoffmenge von einer mehr oder weniger starken Wärmeentwicklung begleitet ist.

Da sich bei der thermischen Zersetzung bzw. dem "Glühen" grundlegend andere chemische Reaktionen abspielen, ist nicht zu erwarten, daß alle Feuerschutzmittel in beiden Fällen gleich wirksam sind. Eine der wenigen Ausnahmen stellen Di- und Monoammoniumphosphat dar, die deshalb in der Praxis häufig verwandt werden. Über die Ursachen ihrer Wirksamkeit sind eine Reihe von Theorien entwickelt worden, ohne daß bisher ein eindeutiger Beweis für deren Richtigkeit erbracht werden konnte. Eigene Versuche, die sich auf Cellulose als der am einfachsten aufgebauten Holzkomponente beschränkten, führten zu folgenden Ergebnissen.

Im Gegenwart von Di- oder Monoammoniumphosphat beginnt die thermische Zersetzung von Cellulose bei einer um 80 - 90°C niedrigeren Temperatur; die Reaktion verläuft mit großer Geschwindigkeit; bereits bei 250-260°C ist die Cellulose restlos abgebaut. Substanzen, die als Feuerschutzmittel ungeeignet sind, wie NaCl oder Na_2HPO_4, bewirken zwar ebenfalls eine Senkung der Zersetzungstemperatur, der Effekt ist aber wesentlich geringer. Allerdings gilt dies nur, wenn die Erhitzung weitgehend unter Ausschluß von Sauerstoff erfolgt; in einem Überschuß von Luft ist ein größerer Unterschied in der Wirkung der verschiedenen Substanzen dagegen nicht mehr festzustellen.

Aus den erhitzten Cellulose-Ammoniumphosphat-Gemischen läßt sich ein Teil der eingebrachten Phosphatmenge nur noch schwer eluieren; der leicht-lösliche Anteil nimmt dabei mit steigender Temperatur und vermutlich auch mit zunehmender Erhitzungsdauer stetig ab; bereits nach der zweiten Extraktion lassen sich in dem Eluat nur noch geringe Phosphatmengen nachweisen. Wird die Extraktion weiter fortgesetzt, so stellt sich nach einiger Zeit eine konstante Eluationsgeschwindigkeit ein, die bei den nur teilweise abgebauten Proben äußerst gering ist, bei stärkerem Verkohlungsgrad aber merklich höher liegt. Diese Beobachtungen berechtigen zu der Annahme, daß ein erheblicher Teil der Phosphatgruppen esterartig gebunden ist. Die Ammonium-

phosphate spalten beim Erhitzen sehr leicht Ammoniak ab und gehen in Phosphorsäure über, die dann mit der Cellulose oder deren Abbauprodukten reagiert. Möglicherweise liegen, solange die Verkohlung noch nicht zu weit fortgeschritten ist, überwiegend sekundäre Ester, in einem späteren Stadium der Zersetzung dagegen vor allem primäre Ester vor. Die unterschiedliche Geschwindigkeit, mit der sich die Phosphatgruppen aus Proben verschiedenen Zersetzungsgrades eluieren lassen, legt diesen Schluß nahe.

Bei der thermischen Zersetzung der Ammoniumphosphat-Präparate entstehen nur sehr geringe Mengen Lävoglucosan; auch im günstigsten Fall beträgt die Ausbeute noch nicht 2 % gegenüber rd. 70 % bei unbehandelter Cellulose. Dafür ist die Menge des Kohlerückstandes um das 8 - 12 fache höher. Der gleiche Effekt tritt jedoch auch auf, wenn der Cellulose andere, als Feuerschutzmittel ungeeignete Substanzen zugesetzt werden. Die mehrfach vertretene Ansicht, daß die Wirkung von Flammschutzmitteln, besonders von Di- und Monoammoniumphosphat, darauf beruht, daß die Lävoglucosanbildung unterdrückt, die Verkohlung dagegen gefördert wird, bestätigt sich demnach nicht.

Bereits die geringen Mengen anorganischer Bestandteile, die von Natur aus in Baumwollfasern vorhanden sind, genügen, um den Zersetzungsablauf merklich zu beeinflussen; so läßt sich eine maximale Lävoglucosanausbeute nur dann erzielen, wenn bei den Versuchen von einem entaschten Material ausgegangen wird. Die Wirkung anorganischer Substanzen besteht wahrscheinlich vor allem darin, daß sie die Dehydratation der Cellulose katalytisch beschleunigen und bereits bei Temperaturen, bei denen die Geschwindigkeit der Lävoglucosanbildung noch sehr gering ist, weitgehende Verkohlung eintritt. Von den untersuchten Substanzen zeigen Di- und Monoammoniumphosphat die stärkste Wirkung; die Reaktion beginnt in diesem Fall bereits bei etwa 200°C, während sie bei den anderen Salzen erst bei erheblich höheren Temperaturen einsetzt und anscheinend auch langsamer verläuft.

E. Präparative und analytische Methoden

I. Herstellung der Präparate

1. Holocellulose nach der Methode von WISE, MURPHY und D'ADDIECO (121) mittels Natriumchlorit. Die Reaktionsdauer betrug 5 Stunden, der Restligningehalt 3,66% (Fichten-Holocellulose) bzw. 3,15 % (Buchen-Holocellulose); der Aschegehalt (Glührückstand) wurde mit 0,46 % bzw. 0,52 % bestimmt. Nahezu aschefreie Präparate wurden durch Auswaschen mit 0,01 n HCl erhalten. Der Glührückstand betrug in diesem Fall 0,007% bzw. 0,01 %.

Ausbeute: Fichten-Holocellulose 75,1 %
Buchen- -"- 78,7 %

2. Hemicellulose

Die Darstellung der Hemicellulose erfolgte in Anlehnung an die Methode von WISE und Mitarbeitern (122). Je 100 g Fichten- bzw. Buchen-Holocellulose wurden mit 5 %iger KOH versetzt und 2 Stunden in Stickstoffatmosphäre unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach 2 Stunden wurde filtriert, mit KOH gleicher Konzentration nachgewaschen und die in dem Filtrat gelösten Hemicellulosen mit Essigsäure und Alkohol ausgefällt. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde dekantiert und wiederholt mit 80 %igem Alkohol gewaschen. Um eine Verhornung beim Trocknen zu vermeiden, erwies es sich als zweckmäßig, das vorhandene Wasser vorher mit Aceton und Benzol zu verdrängen. Das erhaltene Produkt wurde als "Hemicellulose A" bezeichnet. Die Ausbeute, auf Holocellulose bezogen, betrug 17,5 % (Fichte) bzw. 21,2 % (Buche). Eine weitere Hemicellulosefraktion, "Hemicellulose B", wurde durch anschließende Extraktion mit 24 %iger KOH in einer Ausbeute von 5,0 % (Fichte) bzw. 7,7 % (Buche) erhalten.

Der Pentosangehalt der beiden Buchen-Hemicellulosen wurde mit 86,2 % und 94,9 %, bei den Fichten-Präparaten mit 48,1 % bzw. 51,2 % bestimmt. Wie eine Totalhydrolyse und anschließende papierchromatographische Untersuchung ergab, war die

Fichten-Hemicellulose A vor allem aus Xylose- und Mannoseresten aufgebaut, die etwa in gleicher Menge vorkamen; daneben wurden etwas Glucose und Spuren von Galaktose gefunden. Bei Fraktion B war der Mannoseanteil etwas geringer, der Gehalt an Glucose und Galaktose dagegen größer; außerdem kam etwas Arabinose vor. Die beiden Buchen-Hemicellulosefraktionen wurden nicht untersucht, da bereits die Pentosanbestimmung gezeigt hatte, daß sie überwiegend aus Xylan bestanden.

Wie zu erwarten, war der Acetylgehalt bei allen Präparaten nur gering und betrug maximal 0,8 %. Der Aschegehalt lag dagegen mit 3,5 - 4,5 % sehr hoch. Weitgehend aschefreie Präparate wurden durch Auswaschen mit 0,01 n HCl und anschließender Dialyse erhalten.

3. "amorphe"Cellulose

Baumwolle bzw. gebleichter und veredelter Buchenzellstoff wurde 48 Stdn. lang in einer Schwingmühle ("Vibratom") gemahlen; das erhaltene Pulver besaß eine Korngröße von 1 - 2 µ .

4. mercerisierte Cellulose

Aus Linters hergestelltes Cellulosepulver (Korngröße 40 - 60 µ) wurde mit der 50-fachen Menge 17,5 %iger NaOH versetzt und 1 h bei 15°C unter Stickstoff stehen gelassen. Anschließend wurde filtriert, mit der 600fachen Menge dest. Wasser gewaschen, dann die 200fache Menge 2 %ige Essigsäure zugegeben, nach 5 min abgesaugt und säurefrei gewaschen.

5. Hydrocellulose durch Behandlung von gereinigter Baumwolle mit 6 n HCl bei Zimmertemperatur. Einwirkungsdauer 15 Stunden.

6. Hypobromit-Oxycellulose

Die Oxydation erfolgte mit einer NaOBr-Lösung, die 2,92 g aktives Br/Liter enthielt und mit $NaCO_3$ auf p_H 11 abgepuffert war. Die Behandlungsdauer betrug 66 h, die Temperatur 20°C. Bei Versuchsende waren 31 % des aktiven Broms verbraucht. Der Carboxylgehalt wurde mit 0,154 mMol/g, der Gehalt an reduzie-

renden Carbonylgruppen mit 0,036 mMol/g bestimmt.

7. Perjodat-Oxycellulose

Die Perjodatcellulose wurde in Anlehnung an das von LINDBERG und THEANDER (123) beschriebene Verfahren hergestellt. Zu 5 g lutro Cellulosepulver (Linters) wurden 250 ml einer wässerigen 0,125 mol Natriummetaperjodat-Lösung und 500 ml einer 1 mol Natriumacetat-Essigsäurepufferlösung (p_H4) gegeben und 18 Std. bei Zimmertemperatur im Dunkeln geschüttelt. Danach wurde filtriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Um noch vorhandene Perjodatreste zu zerstören, wurde das Material in Äthylenglykol suspendiert und nach 24 Std. abgesaugt.

Carboxylgehalt: 0,012 mMol/g
Carbonylgehalt: 0,905 mMol/g

8. Dioxan-Lignin

Die Herstellung erfolgte nach der Methode von PERRENOUD (124). 300 g extrahiertes Fichtenholzmehl wurden in 2,4 l Dioxan, das 0,175 % HCl enthielt, unter Rückfluß gekocht. Nach 3 Stunden wurde die Lösung mit Hilfe einer Eintauchnutsche abgesaugt und der Rückstand mit kaltem Dioxan gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum bei 50°C eingedampft. Es verblieb ein syrupartiger Rückstand, der langsam in 3/4 l destilliertes Wasser gegossen wurde. Nachdem der entstandene Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde abgesaugt, der Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen und durch Umfällen aus Dioxan gereinigt. Das erhaltene Produkt war cremefarbig und besaß einen Methoxylgehalt von 15,7 %. Ausbeute: 4,4 %.

9. Lävoglucosan

durch trockene Destillation von Cellulose im Vakuum (12-15 Torr) bei 300 - 320°C. Es wurde ein braunes, zähflüssiges Destillat erhalten, aus dem zunächst die in Wasser unlöslichen Bestandteile abgetrennt wurden. Anschließend wurde durch Kochen mit Tierkohle entfärbt, die filtrierte Lösung eingedampft und der syrupartige Rückstand in heißem Alkohol aufgenommen. Beim

Abkühlen fiel das Lävoglucosan in Form weißer Kristalle aus, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und Aceton gereinigt wurden. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

F: 177 - 178°C.

Der optische Drehwert hängt etwas von der Konzentration ab und wurde wie folgt bestimmt:

Konzentration g/10 ml	$[\alpha]_D^{20}$ in H_2O
0,2421	- 68,15°
0,2487	- 67,84°
0,2509	- 67,75°

10. Cellulosephosphat

Cellulosephosphat wurde nach 2 verschiedenen Verfahren hergestellt. In dem einen Fall erfolgte die Phosphorylierung mit verdünnter Phosphorsäure in Gegenwart von Harnstoff (88); unter diesen Bedingungen wurde die Cellulose kaum angegriffen, der Phosphatgehalt war jedoch nur gering. Ein wesentlich höherer Veresterungsgrad wurde nach der zweiten Methode erhalten, bei der $POCl_3$ als Phosphorylierungsmittel verwandt wurde. Diese Methode besaß aber den Nachteil, daß die Cellulose in stärkerem Ausmaße abgebaut wurde.

a) Phosphorylierung mit Phosphorsäure und Harnstoff

10 g gemahlene Linters wurden in einer Lösung, bestehend aus 13,8 g H_3PO_4 (85%ig), 21,6 g Harnstoff und 24 ml Wasser, suspendiert. Nachdem die Cellulose sich abgesetzt hatte, wurde dekantiert und die feuchte Masse im Trockenschrank zunächst eine halbe Stunde bei 100°C, dann 1/2 Std. bei 150°C erhitzt. Anschließend wurde mit Wasser, 1%iger HCl und wiederum mit Wasser gewaschen. Der Phosphatgehalt betrug 1,20 %.

b) Phosphorylierung mit $POCl_3$ in Pyridin

10 g absolut trockenes Cellulosepulver wurde mit 100 ml wasserfreiem Pyridin versetzt und 17 ml (28,5 g) $POCl_3$ zugegeben.

Das Gemisch wurde 3 Std. unter Rückfluß gekocht, anschließend filtriert und der Rückstand zunächst mit Pyridin, dann mit Eiswasser gewaschen. Es folgte eine 4-malige Behandlung mit 1 %iger NaOH und 5 %iger HCl, wobei nach jeder Behandlung gründlich mit destilliertem Wasser ausgewaschen wurde.

Phosphatgehalt: 24,16 %

II. Analysenmethoden

1. Methoxylgruppen

Die Bestimmung erfolgte nach der Methode von VIEBÖCK und SCHWAPPACH (125). Die Einwaage betrug, je nach Methoxylgehalt, 20 - 40 mg.

2. Carboxylgruppen

Von den verschiedenen Methoden, die sich zur Bestimmung des Carboxylgehaltes von Cellulose als geeignet erwiesen haben, wurde die Methylenblau-Methode nach WEBER (114) gewählt, da in diesem Fall nur relativ geringe Substanzmengen erforderlich sind. Die kolorimetrischen Messungen erfolgten bei einer Wellenlänge von 665 mμ .

3. reduzierende Carbonylgruppen

Der Gehalt an reduzierenden Carbonylgruppen wurde in den meisten Fällen nach der Formazan-Methode von SZABOLCS (115) bestimmt, die sehr empfindlich ist und nur geringe Substanzmengen erfordert. Bei Perjodatcellulose erwies sich diese Methode infolge des vorhandenen hohen Carbonylgehaltes als weniger gut geeignet; es wurde deshalb die $NaBH_4$-Methode nach LINDBERG und THEANDER (123) angewandt.

a) Formazan-Methode

Diese Methode beruht auf der Reduktion von 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid zu dem intensiv rot gefärbten Triphenylformazan; bei Einhaltung bestimmter Bedingungen verläuft die

Reaktion auch in heterogener Phase quantitativ. Die Extinktion der erhaltenen methanolischen Formazanlösungen wurde bei einer Wellenlänge von 546 mμ gemessen. Zur Aufstellung einer Eichkurve wurden Glucoselösungen bekannter Konzentration verwandt.

b) $NaBH_4$-Methode

Die Reduktion wurde in gepufferter Lösung ($P_H \sim 9$) bei Zimmertemperatur durchgeführt; die Reaktionsdauer betrug 3 Stunden, die Einwaage ca. 0,1 g; der Verbrauch an Wasserstoff wurde gasvolumetrisch bestimmt und aus den erhaltenen Werten der Carbonylgehalt unter Abzug des Blindwertes berechnet.

4. Acetylgruppen

nach der Methode von FREUDENBERG und Mitarbeitern (126) durch titrimetrische Bestimmung der Essigsäure, die im Wege einer Umesterung mit p-Toluolsulfonsäure in alkoholischer Lösung abgespalten wird.

5. Cellulosegehalt

Der Cellulosegehalt wurde aufgrund der bei einer Totalhydrolyse erhaltenen Glucosemenge bestimmt. Die sonst gebräuchlichen Analysenmethoden waren zur Untersuchung der z.T. bereits stärker verkohlten Pyrolyserückstände nicht geeignet.

Die Hydrolyse erfolgte nach dem Verfahren von SAEMAN, MOORE, MITCHELL und MILLETT (127). Nach 1stündiger Behandlung mit 72 %iger H_2SO_4 bei 30°C wurde mit Wasser auf eine Säurekonzentration von rd. 2,5 % verdünnt und anschließend 1 Stunde im Autoklaven auf 120°C erhitzt. Das abgekühlte Hydrolysat wurde filtriert, ein schwach basischer Ionenaustauscher zugegeben und das Ganze unter häufigem Umrühren stehengelassen, bis ein p_H-Wert von 4,5 erreicht war. Sodann wurde filtriert, mit 400 ml Wasser nachgewaschen und das vereinigte Filtrat im Vakuum bei 40°C eingedampft.

Zur quantitativen Bestimmung der Glucose wurde ein aliquoter Teil des Hydrolysates papierchromatographisch getrennt, die

Glucose mit etwa 5 ml Wasser eluiert und mit Natriummetaperjodat bei 100°C oxydiert. Im allgemeinen wurden 1 ml, bei höherem Glucosegehalt 1,5 ml einer 0,25 mol $NaJO_4$-Lösung zugegeben. Die Oxydation erfolgte in einem langen Glaskolben, der mit einem Glasstopfen verschlossen war. Der Glasstopfen wurde durch Federn gehalten.

Theoretisch werden bei vollständiger Oxydation je Mol Glucose 5 Mol Ameisensäure gebildet. Die Reaktion verläuft aber nicht ganz quantitativ. Bei Vorversuchen mit Glucoselösungen bekannter Konzentration wurden nur 91,5 % der theoretischen Menge an Ameisensäure erhalten. Die gefundenen Analysewerte wurden entsprechend korrigiert. Die Titration erfolgte mit 0,005 n NaOH, nachdem das überschüssige Perjodat durch Zugabe von 0,2 ml Äthylenglykol zerstört worden war.

Aus der erhaltenen Glucosemenge wurde der Cellulosegehalt nach Abzug des Papierblindwertes und unter Berücksichtigung des bei der Hydrolyse eintretenden Verlustes berechnet. Die Fehlergrenze betrug etwa ± 7 %.

6. Pentosanbestimmung

nach der Methode von JAYME und SARTEN (128) durch Abbau zu Furfurol mittels HBr und Titration des überdestillierten Furfurols mit Bromid-Bromat-Lösung.

7. Alkalilöslichkeit

0,4 g des Probematerials wurde in einem Becherglas mit 10 ml 5 %iger Natronlauge versetzt und gut vermischt. Nach 5 Minuten wurden weitere 10 ml 5 %iger NaOH zugegeben und das Ganze 25 Minuten bei 20°C stehengelassen. Sodann wurde filtriert und fünfmal mit je 5 ml NaOH (5 %ig) nachgewaschen, wobei das Material immer mit Flüssigkeit bedeckt blieb. Der letzte Laugenanteil wurde scharf abgesaugt, 50 ml 10%ige Essigsäure in kleinen Anteilen zugegeben und schließlich mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen.

8. Permanganat-Verbrauch nach Tappi-Standard T 214 m-50. Die Reaktionslösung wurde so eingestellt, daß sie 0,00333 nor-

mal in Bezug auf die $KMnO_4$-Konzentration und 0,133 normal in Bezug auf die H_2SO_4-Konzentration war. Die Oxydation wurde nach genau 5 Minuten durch Zugabe von 5 ml KJ-Lösung unterbrochen; die Reaktionstemperatur betrug 25°C. Unter diesen Bedingungen wird Cellulose und Glucose kaum angegriffen. Die Bestimmung des Permanganatverbrauchs erfolgte durch Titration des in Freiheit gesetzten Jods mittels 0,1 n Thiosulfatlösung.

9. Lävoglucosanbestimmung

nach der Methode von DUBOIS und Mitarbeitern (119), die auch für nichtreduzierende Zucker geeignet ist. Ein aliquoter Teil des zu untersuchenden Lösungsgemisches wurde zunächst papierchromatographisch getrennt (Äthylacetat/ Pyridin / H_2O (5:2:5)), das Lävoglucosan mit etwa 2 ml H_2O eluiert und schließlich auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Zu 2 ml dieser Lösung, die möglichst 50-150 γ Lävoglucosan enthalten sollten, wurden zunächst 0,2 ml einer 80%igen, wässerigen Phenollösung, dann unter ständigem Umschütteln, 5 ml konz. Schwefelsäure (p.a.) gegeben. Es entstand eine gelbbraune Färbung, deren Intensität proportional zur Lävoglucosankonzentration war. Nach 30 Minuten wurde die Extinktion der Lösung bei einer Wellenlänge von 490 mμ gemessen und der Lävoglucosangehalt anhand einer Eichkurve bestimmt. Fehlergrenze ± 5 %.

10. Glucosebestimmung

durch Oxydation mit $NaJO_4$ und Titration der gebildeten Ameisensäure, wie unter Punkt 5 (Cellulosegehalt) näher beschrieben.

11. Äthanolysierbarkeit

Die Äthanolyse wurde nach der Methode von KRATZL und SCHWEERS (129) durchgeführt, die eine auf den Mikromaßstab übertragene Modifikation des ursprünglichen Hibbertschen Verfahrens darstellt. 0,1 g des Probematerials wurden in einem 4 ml fassenden, zugeschmolzenen Glasrohr mit 1 ml abs. Äthanol, der 3(Gew.)% HCl enthielt, 48 Stunden lang auf 90 - 100° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde dekantiert, mit 1 ml Äthanol gewaschen und zu den vereinigten alkoholischen Lösungen 7 ml H_2O gegeben.

Das ausgefallene Äthanollignin wurde abfiltriert, der Niederschlag mit 2 ml H_2O gewaschen. Sodann wurden das wässerige Filtrat 12 Stunden mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft und der verbliebene Rückstand mit 1 ml Äthanol aufgenommen.

Die papierchromatographische Trennung der Äthanolyseprodukte erfolgte mit einem Gemisch von H_2O-Benzin (Kp:100-110°C) - Chloroform-Methanol (5:7:2:1); als Sprühreagenz wurde Bright'sche Lösung oder eine 10 %ige wässerige Lösung von sulfanilsaurem Natrium verwandt.

12. Phosphatbestimmung

Zur Anwendung gelangte die Phosphor-Molybdänblau-Methode in der von TISCHER (120) beschriebenen Ausführung; als Reduktionsmittel diente $SnCl_2$. Die kolorimetrischen Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 720 mμ durchgeführt.

Schrifttum

1) Mitchell, R.L., R.M. Seborg und M.A. MILLETT
For.Prod.Res.Soc. 3 (1953), H.4, S. 38-42, 72-73

2) Mc Lean, J.D.
Proc.Am.Wood-Preservers'Assoc. 47 (1951), 155-168, 49 (1953), 88-112, 50 (1955) 253-281

3) Stamm, A.J.
Ind.Eng.Chem. 48 (1956), 413-417

4) Madorsky, S.L., V. E. Hart u. S. Straus
J.Res.Nat.Bur.Stand. 56 (1956), 343-354, 60(1958)343-349

5) Richter, G.A.
Ind.Eng.Chem. 26 (1934), 1154

6) Farquhar, R.L.W., D. Pesant und B.A. Mc Laren
Can.Textile J. 73 (1956), H. 3, S. 51-56

7) Haas, H.
Kunstseide und Zellwolle 21 (1939), 88-90

8) Knecht, J.
J.Soc. Dyers Colourists 36 (1920), 195

9) Klason, P.
J.prakt. Chem. 90 (1914), 413-447

10) Klason, P. G.,v. Heidenstam und E. Norlin
J.angewandte Chem. 22 (1909), 1205-14, 23 (1910), 1252-57

11) Winter, H.
Brennstoff-Chemie 7 (1926), 117

12) van Kleeck, A.
Unpublished Report, US For.Prod.Lab.,Project L - 179
Lit. nach Browne, F.L.
US For.Prod.Lab., Rep.Nr. 2136 (1958)

13) Fire Research Board
Report of the Fire Research Board, Dep.of Sci.and Ind.Res. and Fire Offices'Commission (Great Britain), 1948, S.8-10

14) Kollmann, F.
Holz als Roh- und Werkstoff 18 (1960), 193-200

15) Hollings, H. und J. W. Cobb
J.Chem.Soc. 107 (1915), 1106-1115

16) S e r g e j e w a , W.N. und A. J. W a i w a d
Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis 1954, Nr. 9, S.103-108

17) I s c h a k o w, Ch.A.
Hydrol. und holzchem. Ind.(russ.) 10 (1957), H.8,S.18-19

18) K e y l w e r t h , R. und N. C h r i s t o p h
Materialprüfung 2 (1960), 281-288

19) B r e g e r , I.A.
Fuel 30 (1951), 204

20) B r e g e r, I.A. und W. L. W h i t e h e a d
Fuel 30 (1951), 247

21) H e u s e r, E. und A. B r ö t z
Papierfabr. 23 (1925),69

22) H a w l e y, L.F. und J. W i e r t e l a k
Ind.Eng.Chem. 23 (1931), 184-186

23) M e r r i t t, R.W. und A. A. W h i t e
Ind.Eng.Chem. 35 (1943), 297-301

24) K u d o , K. und E. Y o s h i d a
J.Jap.Wood Res. Soc. 3 (1957), 125-127

25) K u r i y a m a , A.
J.Jap. Wood Res.Soc. 4 (1958), 30-34

26) G a t o w s k a j a, T.W., O.P. G o l o w a,
R.G. K r y l o w a und W.A. Kargin
J.phys.Chem.(russ.) 33 (1959), 1418-21

27) G o l o w a , O.P. und R.G. K r y l o w a
Ber.Akad.Wiss. USSR 116 (1957), 419-421

28) M a j o r , W.D.
Tappi 41 (1958), 530-537

29) W a l l e r , R.C., K.C. B a s s und W. E.
R o s e v e a r e
Ind.Eng.Chem. 40 (1948), 138

30) D e m u s , M.
Faserforsch. und Textiltechn.7 (1956), 357-365

31) S t a u d i n g e r , H. und J. J u r i s c h
Papierfabr. 37 (1939), 181-184

32) A s c h a n, O.
Brennstoff-Chemie 2 (1921),273-276, 4 (1923), 129-132,
145-147, 164-167

33) F i s c h e r, F. und H. T r o p s c h
Festschrift f.Max Hönig 1923, S. 8-14
F i s c h e r , F. und H. T r o p s c h
Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle 7 (1925), 181-186

34) J a c q u i m a i n , R.
Bull.Ass.Chimistes 54 (1937), 529-537

35) T r o p s c h , H.
Ges. Abhandl.Kenntn. Kohle 6 (1923), 293

36) P i c t e t , A. und M. G a u l i s
Helv.Chim.Acta 6 (1923), 627

37) R a s s o w, B. und P. N e u m a n n
Wchbl.Papierfabr. 66 (1935), Sondernummer S. 35

38) R a s s o w, B. und P. Z i c k m a n n
J.prakt.Chemie 123 (1929), 214

39) B r a u n s, E.
The Chemistry of Lignin .
Academic Press Inc. ,New York 1952

40) B a i l e y, A.
Paper Trade J. 111 (1940), 27-30

41) P i c t e t, A. und J. S a r a s i n
Helv.Chim.Acta 1 (1918), 87-96
Compt.rend. 166 (1918), 38-39

42) V e n n, H.J.
J.Text.Inst. 45 (1924), T 414-418

43) G o l o w a , O.P.,A.M. P a c h o m o w und
E. A. A n d r i j e w s k a j a,
Ber.Akad.Wiss.USSR 112 (1957), 430-432

44) H e u s e r , E. und A. S c h e r e r
Brennstoff-Chemie 4 (1923), 97-101

45) G o o s, A.W.
Kap.20 in W i s e, L.E. und E.C. J a h n
Wood Chemistry, Reinhold Publishers Co., New York 1952

46) A s p i n a l l, G.O.
Advances Carbohydrate Chem. 14 (1959), 429-468

G l a u d e m a n s, C.P.J. und T.E. T i m e l l
J.Am.Chem.Soc. 80 (1958),941-943, 1209-1213

Dutton, G.G.S. und K. H u n t
J.Am.Chem.Soc.80 (1958), 4420-4422, 5697-5701

G i l l h a m, J.K. und T.E. T i m e l l
Can.J.Chem. 36 (1958), 410-413, 1467-1474

T i m e l l , T. E.
J. Am. Chem.Soc. 81 (1959), 4989-94

B a n e r j e e , S.K. und T. E. T i m e l l
Tappi 43 (1960), 849-857

T i m e l l , T.E.
Sv. Papperstidn.63 (1960), 472-476

47) E r d m a n n , H. und W. S c h ä f e r
Ber. 43 (1910), 2398

48) H e u s e r , E.
The Chemistry of Cellulose
John Wiley u. Sons, Inc., New York 1944

49) P o n o m a r j e w , A.N.
Kap.15 in Nikitin, N.J.,Die Chemie des Holzes,
Akademie-Verlag, Berlin 1955

50) v.W a c e k , A. und H. W a g n e r
Österr. Chemiker-Ztg. 40 (1937), 387-391, 401-409

51) J e r m o l a j e w a , S.S.
Z.angew.Chem. (russ.) 21 (1948), 543

52) M i n a m i , K. und K. K a w a m u r a
J.Jap.For.Soc. 35 (1953), 315-320,
36 (1954), 136-140, 40 (1958), 61-67

53) M i n a m i , K. und N. O s h i m a
J.Jap. For. Soc. 40 (1958), 68-79

54) J o n e s , J.K.N. und L.E. W i s e
J.Chem. Soc. 1952, S. 2750

55) M i n a m i , K.
J.Jap.For.Soc. 40 (1958), 16-26

56) F r e e m a n , R. und F. P e t e r s o n
Ind.Eng.Chem. 13 (1941), 803

57) J a c k s o n , E.L. und C.S. H u d s o n
J.Am.Chem.Soc. 62 (1940), 958

58) K a r r e r , P.
Helv.Chim.Acta 3 (1920), 258

59) I r v i n e , J.C. und J.W.H. O l d h a m
J.Chem.Soc. 119 (1921), 1744-59

60) H a n n , R.M. und C.S. H u d s o n
J.Am.Chem.Soc. 64 (1 942), 2435

61) Golowa, O.P., E.A. Andrijewskaja, A.M. Pachomow und N.M. Merliss
Nachr.Akad.Wiss.USSR, Abt. chem.Wiss. 1957, S.389-391

Golowa, O.P., A. M. Pachomow, E.A. Andrijewskaja und R.G. Krylowa
Ber. Akad.Wiss. USSR 115 (1957), 122-25

62) Mc Closkey, C.M. und G.H. Coleman
J.org.Chem. 10 (1945), 184-193

63) Pachomow, A.M., O.P. Golowa und I.I. Nikolajewa
Nachr.Akad.Wiss. USSR, Abt.chem.Wiss. 1957, S.521-523

64) Pachomow, A.M.
Nachr.Akad.Wiss. USSR. Abt.chem.Wiss. 1957, S.1497-99

65) Golowa, O.P., A.M. Pachomow und I.I. Nikolajewa,
Nachr.Akad.Wiss. USSR, Abt.chem.Wiss. 1957, S.519-521

66) Venn, H.J.D.
Cellulosechemie 5 (1924), 95-98

67) Mutti, I. und A. Montalti
Ann.chim.appl. 17 (1927), 188-196

68) Golowa, O.P., H.M. Merliss und S.W. Wolodina,
Nachr.Akad.Wiss. USSR, Abt.chem.Wiss.,1958, S. 1127

69) Browne, F.L.
US.For.Prod.Lab.,Rep. Nr. 2136 (1958)

70) Erdmann, E.
Z.angew.Chem. 34 (1921), 309

71) Fischer, F. und H. Schrader
Ges.Abhandl.Kenntnis Kohle 5 (1922), 106

72) Freudenberg, K. und K. Adam
Ber.74B (1941), 387-397

73) Fletcher, T.L. und E.E. Harris
Tappi 35 (1952), 536

74) Kürschner, K.
Brennstoffchemie 6 (1925), 117,177,188

75) Fletcher, T.L. und E.E. Harris
J.Am.Chem.Soc.69 (1947), 3144

76) Phillips, M.
J.Am.Chem.Soc. 51 (1929), 2420

77) Phillips, M. und M. J. Goss
Ind.Eng.Chem. 24 (1932), 1436

78) Rossow, B. und P. Neumann
Wochenbl.Papierfabr. 66 (1935), Sondernummer S.25

79) Kratzl, K. und H. Silbernagel
Mh.f.Chem. 83 (1952), 1022
Mittl.Österr.Ges.f.Holzforsch. 7 (1955), 71-78

80) Lebeau, P., P. Marmasse, R. Michel und G. Viel
Ann.combustibles liquides 10 (1935), 1027-76

Lebeau, P., P. Marmasse, R. Michel, G. Viel und M. Voyer
Ann.combustibles liquides 12 (1937), 929-958
Zit. nach Goos (45)

81) Hawley, L.F.
Ind.Eng.Chem. 14 (1922), 43-44

82) Palmer, R.C.
Ind.Eng.Chem. 10 (1918), 264-268

83) Burgoyne, J.H. und J.F. Richardson
Fuel 30 (1951), 13-16

84) Bryan, J.
Wood 8 (1943), 260-262

85) Hird, D. und D.L. Simms
Wood 18 (1953), 92-95, 134-137, 176-177

86) Coppick, S., J.M. Church und R.W. Little
Ind.Eng.Chem. 42 (1950), 415-418

87) Kupferberg, P.
Bull.Inst. Pin. 1930, S. 113, 137, 159, 185, 207

88) Coppick, S.
Kap.II und III in Little, R.W., Flameproofing textile fabrics.
Am.Chem.Soc.Monograph Nr. 104 (1947)

89) Gulledge, H.C. und G.R. Seidel
Ind.Eng.Chem. 42 (1950), 440-444

90) Metz, L.
Holzschutz gegen Feuer.
VDI-Verlag, Berlin 1942

91) Ochi, S., J. Yamazaki und S. Sumiya
J.Soc.Chem.Japan 40 (1937), Ergänzungsband,213
Zit. nach Browne (69)

92) V i r t a l a , V.
Finnish Paper Timber J. 23 (1941), 91-96
Zit. nach B r o w n e (69)

93) M e t z, L.
Z.Ver.dtsch.Ing. 80 (1936), 660-662

94) S c h u y t e n, H.A. J.W. W e a v e r und J.D. R e i d
Ind.Eng.Chem. 47 (1955), 1433-1439

95) H u n t, G.M., T.R. T r u a x und C.A. H a r r i s o n
Experiments in fireproofing wood, 3rd progress report
Am.Wood-Preservers'Association Proceed.1932,S.71-93
Zit. nach B r o w n e (69)

96) L i t t l e, R.W.
Flameproofing Textile Fabrics.
Am.Chem.Soc.Monograph Nr. 104 (1947)

97) V a r o s s i e a u, W.W.
Forest Products Research and Industries in the United States.
J. M. M e u l e n h o f f , Amsterdam 1954

98) R a m s b o t t o m, J.E.
The fireproofing of fabrics.
Dep.of Science and Industry Research (Great Britain),1947
Zit. nach B r o w n e (69)

99) C h u r c h, J.M.
Fundamental studies of chemical retardants for the fire-resistant treatment of textiles.
US.Quartermaster Corps, Textile series Rep.38 (1952)
Zit. nach B r o w n e (69)

100) S c h w e n k e r, R.F. und E. P a c s u
Ind.Eng.Chem.50 (1958), 91-96

101) S e r e b r e n n i k o w, P.P.
Translation Nr. 151, Division of Silvics,US For.Serv.
19F 763
Zit. nach B r o w n e (69)

102) C o p p i c k, S. und W.P. H a l l
Kap. in Little (96)

103) R e i d, J.D. und L.W. M a z z e n o
Ind.Eng.Chem.41 (1949), 2828-31

104) G o t t l i e b, I.M.
Text.Res. J.26(1956), 156-168

105) A r t h u r, J.R. und J.R. B o w r i n g
J.Chem.Soc. 1949, Suppl.Issue Nr. 1, S. 1-12

106) L i t t l e, R.W.
Text.Res.J. 21 (1951), 901-908

107) S i s s o n , W.A.
Beitrag zur Conference on N.R.C. Project Q.M.C. 27,
Office of Quartermaster General, Washington 1944
Zit. nach C o p p i c k (88)

108) S m o t h e r s, W.J. und Y. Chiang
Differential Thermal Analysis, Chemical Publishing Co.,
New York 1958

109) J a c k s o n, E.L. und C.S. H u d s o n
J.Am.Chem. Soc. 58 (1936), 378;
59 (1937), 994, 2049
60 (1938), 989

110) Mc B u r n e y, L.F.
Abschnitt III, 3 in Ott.E., H.M. S p u r l i n
und M.W. G r a f f l i n,
Cellulose und Cellulose Derivatives, Interscience
Publishers, New York 1954

111) M o r i t a, H.
Anal.Chem. 1095-97; 29 (1957)

112) M i c h e e l, F.
Chemie der Zucker u.Polysaccharide; Akademische Verlags-
gesellschaft Geest u. Portig KG; Leipzig 1956

113) P i g m a n, W.
The Carbohydrates; Academic Press Inc., New York 1957

114) W e b e r, O.H.
J. prakt. Chem 158 (1941) 33

115) S z a b o l c s, O.
Papier 15 (1961), 41 - 44

116) Tappi Standard T 214m - 50

117) h i g g i n s, H.G.
J.Polymer Sci. 28 (1958), 645 - 648

118) F o r z i a t i, F.H. und J.W. R o w e n
J.Res.Nat.Bur.Standards 46 (1951), 38

119) D u b o i s, M., K. G i l l e s, J.K. H a m i l t o n,
P.A. R e b e r s und F. S m i t h
Nature 168 (1951), 167

120) T i s c h e r, J.
Zschr. f. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde, Teil A
33 (1934) 192 - 242

121) W i s e , L.E., M. M u r p h y und A.A. D ' A d d i - e c o
Techn.Assoc. Papers, Ser. 29 (1946), 210

122) W i s e , L.E., M. M u r p h y und A.A. D'A d d i e c o
Paper Trade J. 122 (1946), Nr. 2, S. 35-43

W i s e , L.E. und E.K. R a t l i f f
Ind.Eng.Chem., Anal. Ed. 19 (1947), 459

123) L i n d b e r g , B. und O. T h e a n d e r
Sv.Papperst 57 (1954), 83-85

124) P e r r e n o u d , H.
Kolloid-Z. 107 (1944), 16 - 41

125) V i e r b ö c k , F. und A. S c h w a p p a c h
Ber. 63 (1930), 2818, 3207

126) F r e u d e n b e r g , K. M. H a r d e r
und E. C o h n
Ann. 433 (1923), 230 - 237

127) S a e m a n , J.E., W.E. M o o r e , R.L. M i t - c h e l l und M.A. M i l l e t t
Tappi 37 (1954), 336-343

128) J a y m e , G. und P. S a r t e n
Biochem. Z., 308 (1941), 109 - 115

129) K r a t z l , K. und W. S c h w e e r s
Monatsh. Chem. 85 (1954), 1046

Lebenslauf

Am 31. 12. 1917 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Hans Augustin in Dresden geboren.

Nach vierjähriger Grundschulzeit besuchte ich ab Ostern 1928 die Dreikönigschule (Reformrealgymnasium) in Dresden; im Frühjahr 1937 legte ich dort die Reifeprüfung ab. Anschließend wurde ich zum Arbeitsdienst und Militärdienst eingezogen; im August 1944 geriet ich in Kriegsgefangenschaft, aus der ich im Sommer 1949 entlassen wurde.

Zum S.S. 1949 nahm ich das Studium der Holzwirtschaft an der Universität Hamburg auf, an der ich im Sommer 1953 die Diplom-Haupt-Prüfung für Holzwirte ablegte. Danach war ich zunächst in einem Ingenieurbüro tätig, das sich mit Fragen der Holzabfallverwertung befaßte. Seit März 1957 bin ich am Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in Reinbek als wissenschaftlicher Assistent angestellt.

Im Juni 1962